

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR
LUIS FERNANDO GOMEZ

ÉTUDE DES PROCESSUS D'ADSORPTION DE MÉLANGES GAZEUX SUR
DES ADSORBANTS FORTEMENT MICROPOREUX DANS LE CONTEXTE
DE LA PRODUCTION DE BIOMÉTHANE

OCTOBRE 2016

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

Cette thèse a été dirigée par :

Pierre Bénard, Ph. D.	Université du Québec à Trois-Rivières
Directeur de recherche	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Richard Chahine, Ph. D.	Université du Québec à Trois-Rivières
Codirecteur de recherche	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Jury d'évaluation de la thèse :

Pierre Bénard, Ph. D.	Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom, grade	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Richard Chahine, Ph. D.	Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom, grade	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Jacques Goyette, Ph. D.	Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom, grade	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Jacques Huot, Ph. D.	Université du Québec à Trois-Rivières
Prénom et nom, grade	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Jinsheng Xiao, Ph. D.	Wuhan University of Technology
Prénom et nom, grade	Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Thèse soutenue le 16 mai 2016

Résumé

Les biogaz obtenus de la dégradation anaérobie de la biomasse constituent une source renouvelable, carbone neutre et à priori peu dispendieuse de méthane qui est la principale composante du gaz naturel. Les biogaz doivent être purifiés pour être compatibles avec le gaz naturel, pour augmenter leur densité énergétique et pour faciliter leur introduction dans le marché énergétique en profitant de l'infrastructure de distribution déjà disponible de gaz naturel. La purification efficace du biogaz pour la production de biométhane est donc critique à leur introduction sur le marché énergétique.

Dans ce contexte, le procédé d'adsorption modulée en pression, PSA, (sigle provenant de l'anglais Pressure Swing Adsorption) est une des méthodes les plus intéressantes pour la séparation et la purification de gaz. L'objectif de cette thèse est d'analyser la séparation et la purification des mélanges composés de CO_2 , CH_4 et N_2 qui représentent les principaux composants du biogaz, du gaz naturel et du gaz d'enfouissement à l'aide du PSA; tout cela, en évaluant le potentiel de nouveaux matériaux adsorbants comme le sont la nouvelle génération de charbon actif et les composés métallo-organiques MOFs. À cet effet, nous avons caractérisé les adsorbants expérimentalement en mesurant différentes propriétés comme : les isothermes à l'état d'équilibre, autant pour les gaz purs que pour les mélanges, la sélectivité et les coefficients de diffusion. Simultanément, nous avons réalisé des études numériques sur les courbes de percée (BTC Breakthrough curves) afin de décrire le comportement dynamique des phénomènes du transfert de masse et de la chaleur à l'intérieur de la colonne d'adsorption. Le modèle numérique unidimensionnel a été implémenté et résolu avec Comsol Multiphysics 4.4, un logiciel disponible commercialement basé sur les éléments finis. Le modèle même et les résultats de la modélisation ont été validés avec des résultats de la littérature et de nos propres expériences.

Remerciements

Je tiens à exprimer mes remerciements à monsieur Pierre Benard, professeur à l'Institut de Recherche sur l'hydrogène (IRH) de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), à monsieur Richard Chahine, directeur de l'Institut de Recherche sur l'hydrogène (IRH) de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR) de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche, ainsi qu'à Monsieur Renju Zacharia, professeur de l'Université du Qatar, de m'avoir soutenu dans l'élaboration de cette thèse; à tous les trois, ma profonde reconnaissance pour avoir guidé mes travaux avec tant de compétence et d'avoir mis à ma disposition les ressources nécessaires pour effectuer ce travail. Leur appui, leurs conseils, leurs échanges éclairants m'ont permis de mener à bonne fin mes études de doctorat.

Mes remerciements vont aussi au professeur Jacques Goyette de l'Université du Québec à Trois-Rivières, maître du jury, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir bien voulu accepter de présider à l'évaluation de ma thèse et d'avoir aussi, donné, si généreusement de son temps, à la correction de mes différentes publications. Grand merci également au professeur Jinsheng Xiao et au professeur Jacques Huot, membres distingués du jury.

Cette thèse n'aurait pu être menée à terme de façon satisfaisante, sans la participation des nombreux collègues et personnes de laboratoire qui ont contribué à son bon déroulement.

Je souhaite ainsi remercier les professeurs Marco Mazzotti (ETH Zurich), Arvind Rajendran (University of Alberta) et Shamsuzzaman Farooq (NUS Singapore), membres du FAO (Fundamentals of Adsorption), pour les apports scientifiques qui m'ont aidé à développer le modèle numérique, leurs précieux conseils ont beaucoup enrichi mon travail.

Je dois aussi des remerciements à Monsieur Benjamin Angers pour son aide en informatique et à Monsieur David Durette pour son aide et appuie.

Toute ma gratitude à ma famille et à mes ami(e)s pour leur encouragement et un soutien inconditionnel tant apprécié.

Table des matières

Résumé.....	iii
Remerciements.....	iv
Table des matières.....	v
Liste des figures	viii
Liste des tableaux.....	x
1. Introduction.....	1
1.1 Contexte	1
1.2 Revue de littérature	5
1.3 Objectifs de la thèse	8
2. Adsorption physique	11
2.1 Isothermes d'adsorption.....	11
2.2 Applications de l'adsorption.....	12
2.3 Dynamique d'adsorption dans un adsorbeur.....	14
2.3.1 Colonne d'adsorption.....	14
2.3.2 Applications des processus PSA.....	15
2.3.3 Applications au biogaz.....	17
2.4 Description du modèle numérique	18
2.4.1 Bilan de masse et d'énergie d'un fluide s'écoulant dans un milieu poreux.....	18
2.4.2 L'équation de continuité.....	18
2.4.3 Bilan de masse pour chaque espèce	21
2.4.4 Modèle LDF (Linear Driving Force)	23
2.4.5 Bilan d'énergie pour la phase gazeuse.....	23
2.4.6 Échanges de chaleur à la paroi.....	24

2.4.7 Équations constitutives	25
2.4.7.1 Équation d'état des espèces gazeuses	25
2.4.7.2 Porosités.....	25
2.4.7.3 La loi de Darcy.....	26
2.4.7.4 Chaleur spécifique du gaz et de la phase adsorbée	26
2.4.7.5 Corrélations prédictives utilisées pour les paramètres du modèle	27
2.4.7.6 Modèle de Wilke.....	28
2.4.7.7 Isothermes d'adsorption.....	29
2.4.7.7.1 Modèles d'isothermes d'adsorption de mélanges de gaz.....	29
2.5 Protocole expérimental	31
2.5.1 Mesures des isothermes d'adsorption de gaz pur	31
2.5.2 Mesures des isothermes binaires et des coefficients de diffusion pour le MOF-5	33
2.5.3 Description du système expérimental IET (Ion exchange technique)	35
2.5.3.1 Description de la procédure des mesures des isothermes dans l'appareil IET	36
2.5.4 Description du mélangeur	39
2.5.4.1 Procédure pour la préparation du mélange	40
2.5.4.2 Calibration du volume.....	41
3. Résultats.....	43
3.1 Modélisations des isothermes de mélanges de CO ₂ et de CH ₄ pour adsorbants fortement microporeux	43
3.2 Simulations de la cinétique d'adsorption et étude paramétrique des courbes de percée pour un adsorbant type MOF MIL-53(Al)	47
3.3 Mesure directe et simultanée des isothermes d'adsorption de mélange de gaz et des coefficients de diffusion.....	52
4. Conclusions.....	54
5. Travaux futurs	56

6. Présentation des articles	57
6.1 Présentation du premier article	57
6.2 Présentation du deuxième article	70
6.3 Présentation du troisième article	86
Références.....	104
Annexe A	108

Liste des figures

Figure 1. Schéma du procédé de la séparation du biogaz (Severn 2012).	2
Figure 2. Système PSA avec colonnes d'adsorption rotatives.....	13
Figure 3. Cinétique de l'adsorption : courbe de percée pour un lit fixe.	15
Figure 4. Cycle de Skarstrom dans une unité PSA de deux colonnes (Grande 2011).....	16
Figure 5. Élément de volume.....	19
Figure 6. Écoulement des espèces i en présence de dispersion axiale.....	22
Figure 7. Appareil volumétrique type sievert.	32
Figure 8 : Banc d'essai IET.	35
Figure 9. Schéma du système expérimental IET.	37
Figure 10. Schéma du système de mélange de gaz à quatre composantes.	39
Figure 11. Système de mélange de gaz à quatre composants.	41
Figure 12. Évaluation comparative des isothermes de gaz purs de N_2 sur Maxsorb et Norit R1 à 298K. Données expérimentales Dreisbach et al. Adsorption 1999.	44
Figure 13. Isothermes pures sur charbon actif Maxsorb à 298 K.	44
Figure 14. Isothermes d'adsorption de CO_2 et de CH_4 purs sur Cu-BTC à 303 K.....	45
Figure 15. Isothermes d'adsorption d'un mélange équimolaire de CO_2 et CH_4 en Cu-BTC à 303 K.....	46
Figure 16. Prédiction des isothermes d'adsorption binaires de CH_4 - CO_2 sur Maxsorb et sa comparaison avec les données expérimentales sur Norit R1, Dreisbach et al. Adsorption 1999.	46
Figure 17. Isothermes ternaires 53% CH_4 , 36% CO_2 , 11% N_2 en Norit R1 Extra et Maxsorb. ...	47

Figure 18. Sélectivité de CO_2 respect le CH_4 et adsorption de CO_2 sur le Maxsorb et le Cu-BTC.	47
Figure 19. Validation du modèle pour les courbes de percée (breakthrough curves) d'un mélange équimolaire CO_2 et H_2 sur une colonne de charbon actif.	49
Figure 20. Quantité produite du CH_4	50
Figure 21. Effet de la variation de la concentration à l'entrée.	51
Figure 22. Isothermes d'adsorption binaire CH_4 et CO_2 sur l'IRMOF-1 et la sélectivité du CO_2 sur le CH_4	52
Figure 23. L'adsorption du CD_4 et du $^{13}\text{CO}_2$ pour un mélange équimolaire en IRMOF-1.	52
Figure 24. Représentation de l'adsorption monocouche d'un gaz A sur un site superficiel d'un solide S.	108

Liste des tableaux

Tableau 1. Composition du Biogaz et de gaz d'enfouissement.	3
Tableau 2. Propriétés de l'IRMOF-1.	34
Tableau 3. Coefficients d'autodiffusion de CH ₄ et de CO ₂ pour les mélanges de 50:50 et 75:25.	53

1. Introduction

1.1 Contexte

Le réchauffement climatique est l'un des défis les plus importants de ce siècle. L'augmentation de l'effet de serre peut être attribuée principalement aux émissions anthropogènes du CO_2 associée à l'industrialisation. Ces émissions sont pour une grande part dues à notre principale source d'énergie primaire : les combustibles fossiles, largement utilisés pour la production d'énergie et de matériaux, ainsi que pour le transport et l'usage domestique. Les conséquences du réchauffement climatique se manifestent par des phénomènes tels que la fonte des glaciers polaires, l'augmentation du niveau de la mer, des changements d'écosystèmes dans les zones climatiques et des phénomènes météorologiques extrêmes. Afin de minimiser ces conséquences en limitant à 2 degrés Celsius l'augmentation de température associée aux contributions anthropogènes à l'effet de serre, une importante réduction des émissions CO_2 est nécessaire (Harris, Roach et Codur 2015). Puisque la croissance démographique pousse la demande mondiale en énergie, une augmentation de l'efficacité de la production énergétique devient critique dans un contexte où les combustibles fossiles continueront à jouer un facteur important dans le futur proche (OECD 2006). L'utilisation de ressources énergétiques renouvelables et de vecteurs énergétiques propres devra également être favorisée. De plus, des technologies comme le captage et le stockage du CO_2 (CCS) devront être envisagées. On peut catégoriser les différentes méthodes de captage du CO_2 en approches de précombustion et de postcombustion. Les approches de précombustion cherchent à extraire le CO_2 à la source avant la combustion du carburant. Par exemple dans le processus de transformation de déchets en gaz de synthèse on extrait le CO_2 afin d'augmenter la densité énergétique et réduire les émissions de gaz à effet de serre. On peut par après produire du méthane ou de l'hydrogène. Les approches en postcombustion consistent en la séparation du CO_2 des gaz de combustion après la production d'énergie (par combustion d'hydrocarbures). Un certain nombre de techniques de séparation sont déjà utilisées dans l'industrie, par exemple l'absorption par solvants chimiques ou physiques, l'adsorption sur solides, la séparation membranaire et la cryogénie.

La réduction des émissions de gaz à effet de serre requiert également l'introduction croissante des énergies renouvelables dans le marché énergétique, par exemple le méthane obtenu du biogaz ou des gaz d'enfouissement (Severn 2012).

L'extraction du méthane du biogaz pour obtenir un gaz de qualité compatible avec le gaz naturel utilisé commercialement s'effectue par des processus de purification, qui cherchent à séparer les espèces chimiques indésirables des composantes combustibles d'intérêt afin d'obtenir un gaz riche en méthane, au moins compatible avec le gaz naturel (Tableau 1).

La purification du biogaz requiert des procédés de séparation du CO_2 , de séchage du mélange et de suppression de traces de composantes indésirables tels que O_2 , N_2 , H_2S et l'ammoniaque. La Figure 1 montre un aperçu des différents procédés pour la séparation du biogaz.

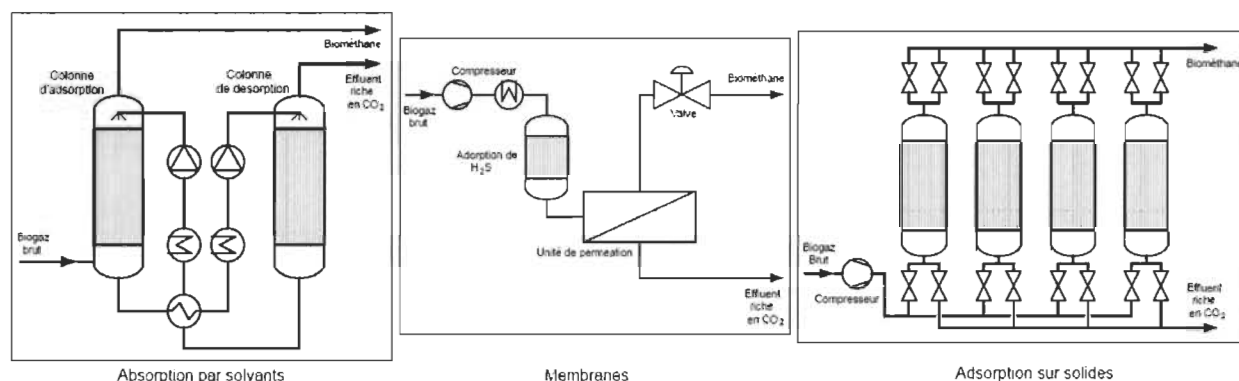


Figure 1. Schéma du procédé de la séparation du biogaz (Severn 2012).

De la Figure 1, l'image à gauche illustre le procédé basé sur l'absorption par solvants (ou l'absorption chimique), qui fonctionne par l'absorption physique des composantes du biogaz dans un liquide de lavage suivie d'une réaction chimique avec ce dernier. La réaction chimique est fortement sélective et dans le cas du biogaz, la quantité de méthane absorbée dans le liquide est très basse, ce qui entraîne un rendement de méthane très important. L'image du milieu illustre un processus de séparation par membranes. Les membranes utilisées pour la purification du biogaz sont constituées de polymères perméables au CO_2 , à l'eau et à l'ammoniac, tels que le polysulfone ou le polyimide. Ces matériaux offrent une bonne sélectivité dans la séparation du méthane et du CO_2 ainsi qu'une certaine robustesse face aux composés traces contenus dans le biogaz brut (le sulfure d'hydrogène, l'oxygène, et l'azote). Finalement l'image de droite illustre

le processus de séparation par solides, qui est l'objet de cette thèse, notamment *l'adsorption modulée par pression* (PSA). La séparation des gaz par adsorption mise sur les différences entre les processus d'adsorption des différentes composantes d'un mélange gazeux sur des adsorbants microporeux, qui sont généralement des charbons actifs ou des tamis moléculaires (zéolithes). Ces matériaux adsorbent sélectivement le CO₂ du biogaz brut, provoquant un enrichissement de son contenu en méthane (Severn 2012).

Procédé de séparation et de traitement du biogaz

Suite au processus de séparation le biogaz est séparé en deux effluents : l'un riche en méthane, et l'autre riche en CO₂ et autres gaz indésirables (oxygène, azote, ammoniac, etc.). Étant donné qu'aucun procédé de séparation n'est parfait, il y aura toujours présence d'une certaine quantité de méthane du côté de l'effluent riche en CO₂. Selon la réglementation environnementale du lieu où le procédé est utilisé, ce méthane pourra être rejeté dans l'atmosphère ou être traité, selon la quantité de méthane présente.

Tableau 1. Composition du Biogaz et de gaz d'enfouissement.

Paramètre	Biogaz+	Gaz d'enfouissement +	Biogaz Qc*
Méthane [vol%]	60-70	35-65	52
Hydrogène [vol%]	0	0-3	----
Dioxyde du Carbone [vol%]	30-40	15-50	38
Azote [vol%]	jusqu'à 1	5-40	9
Oxygène [vol%]	jusqu'à 0,5	0-5	---
Sulfure d'hydrogène [ppmv]	0-4000	0-100	---
Ammoniac [ppmv]	jusqu'à 100	jusqu'à 5	---
Autres	----	----	1

+ Composition du biogaz et de gaz d'enfouissement. (Severn 2012)

* Source Les Entreprises Berthier Inc. EBI

Plusieurs technologies de traitement du biogaz sont disponibles sur le marché. La principale étape du processus est la séparation du CO₂ et le séchage du biogaz, suivi de la purification ou séparation de traces de différentes composantes. Parmi les technologies utilisées pour telles fins on trouve principalement l'absorption, la séparation par membranes et l'adsorption.

La séparation par absorption est basée sur les différences de solubilités des composantes d'un mélange gazeux dans un même liquide de lavage. Dans une colonne de lavage, le biogaz est mis en contact avec du liquide dans lequel les composantes indésirables (le CO_2 principalement) sont plus solubles que le méthane. Le gaz qui reste dans la colonne s'enrichit en méthane et le liquide de lavage extrait de la colonne est riche en dioxyde de carbone et autres composantes. Pour ce type de processus, selon le rendement désiré, le liquide de lavage doit être remplacé avec une certaine fréquence.

Les membranes utilisées pour la purification du biogaz sont faites de matériaux perméables au dioxyde du carbone, à l'eau et à l'ammoniac. Le sulfure d'hydrogène, l'oxygène, et l'azote sont filtrés par la membrane jusqu'à un certain seuil tandis que le méthane traverse seulement en très faible quantité. Ces membranes sont faites en différents types de polymères, des matériaux qui affichent une bonne sélectivité dans la séparation du méthane et du CO_2 avec une certaine robustesse face aux composés traces contenus dans le biogaz brut. Afin d'offrir une surface membranaire suffisante dans une unité compacte, ces membranes sont organisées en fibres creuses et combinées en modules.

La séparation des gaz par adsorption est basée sur les différentes capacités d'adsorption des gaz sur une surface solide à haute pression. Généralement, différents types de charbons actifs ou de zéolithes sont utilisés comme matériel actifs pour le processus d'adsorption. Ces matériaux adsorbent sélectivement le CO_2 du biogaz brut, tout en enrichissant son contenu en méthane. Après l'adsorption à haute pression, le matériau adsorbant chargé est régénéré et au cours de cette étape, le gaz pauvre est libéré du matériau adsorbant. Suite à cela, le matériau adsorbant est prêt pour le prochain cycle d'adsorption.

Pendant la phase de décompression de la régénération, la composition du gaz pauvre évolue. Le méthane adsorbé a été séparé antérieurement, à haute pression, et le volume de CO_2 est préférentiellement désorbé à basse pression et à haute température. L'eau et le H_2S doivent être séparés avant la colonne d'adsorption car ils saturent de manière irréversible le matériel d'adsorption. (Severn 2012).

Finalement, reste la question de ce qu'il faut faire avec le CO_2 déjà purifié. Selon son grade de pureté, il peut être utilisé dans différentes applications commerciales, dont les plus classiques

sont : les boissons gazeuses, les aliments surgelés et fourgons réfrigérés, le traitement de l'eau, le soudage et le nettoyage. Pour la gazéification des boissons, ses propriétés d'inertage et bactériostatiques se combinent bien avec celles de l'azote et aussi comme fluide cryogénique dans les opérations de refroidissement ou de congélation ou comme glace carbonique pour la régulation des températures pendant la distribution des aliments. Pour ces cas, un CO₂ très pur est utilisé : on parle de CO₂ de qualité « alimentaire », or ce n'est pas réalisable par tous les procédés de captage. Il existe aussi de multiples applications de niche comme l'utilisation du CO₂ supercritique pour le cosmétique, la pharmacie ou l'électronique.

Une des applications où des grands volumes de CO₂ sont utilisés avec la possibilité même de couplage pour son stockage, est la récupération assistée du pétrole (EOR : Enhanced Oil Recovery - CO₂). L'industrie pétrolière recourt déjà depuis plusieurs décennies à cette technique pour l'injection de CO₂ dans les gisements afin d'améliorer la récupération des hydrocarbures. Elle a ainsi acquis une expérience significative dans l'exploitation de gisements naturels de CO₂, la manipulation du CO₂, son transport et son injection dans le sous-sol. Les techniques mises en œuvre depuis le début des années 1950 ont permis de doubler le taux de récupération du pétrole en place dans les gisements. Sauf cas particulier où l'injection du CO₂ est couplée à un procédé de stockage dans le gisement, une grande partie du CO₂ injecté retourne dans l'atmosphère. Le principal intérêt environnemental de l'EOR- CO₂ réside donc dans le fait d'utiliser du CO₂ capté dans les fumées industrielles plutôt que du CO₂ extrait de gisements naturels. Alors le procédé est réalisé de la manière suivante : le CO₂ injecté maintient la pression du réservoir et, en se dissolvant dans le pétrole, il diminue la viscosité et facilite son déplacement jusqu'au puits de production. Grâce aux progrès réalisés ces dernières années, entre 30 et 60 % du gisement originel peut être extrait.

1.2 Revue de littérature

L'adsorption modulée en pression (PSA : Pressure Swing Adsorption) est un processus de purification de gaz très bien établi et utilisé pour de multiples applications comme pour la purification de l'air (Rege *et al.* 2001), la purification du gaz naturel, le captage du CO₂ (Casas *et al.* 2013; Haghpanah *et al.* 2013) et la séparation et purification de l'hydrogène (Malek et Farooq 1998; Lee *et al.* 2008; Ribeiro *et al.* 2008). À cause de sa bonne performance pour purifier le

méthane à partir des mélanges de CO_2/CH_4 pour des applications à petite et moyenne échelle, l'adsorption modulée en pression constitue une alternative intéressante pour la purification du méthane à partir du biogaz et du gaz d'enfouissement (Cavenati, Grande et Rodrigues 2006; Cavenati *et al.* 2008; Grande 2011; Grande *et al.* 2013). Le PSA présente aussi des avantages tels qu'un taux de récupération du méthane d'environ 98%, une consommation énergétique modérée (0.46 kWh/m^3 de biométhane), ainsi que des coûts d'investissement et de fonctionnement relativement faibles pour la production à grande échelle de bio méthane ($500 \text{ m}^3/\text{h}$) par rapport aux autres méthodes de séparation et de purification (Severn 2012).

La sélection des adsorbants est un enjeu critique pour l'optimisation des procédés basés sur l'adsorption comme le PSA. Si une certaine amélioration des processus d'adsorption pouvait se faire en optimisant, au moyen d'études numériques, les cycles thermodynamiques, des gains qualitatifs importants seraient théoriquement possibles en développant de nouveaux matériaux microporeux, permettant des gains substantifs en sélectivité et en transport de matière et d'énergie par rapport aux matériaux conventionnels, qui sont les zéolites, les silices et les charbons actifs.

Les adsorbants les plus communément employés pour la purification du biogaz et du gaz d'enfouissement par adsorption modulée en pression sont les zéolites (Cavenati, Grande et Rodrigues 2004) et le charbon actif (Dreisbach, Staudt et Keller 1999). Leur régénération peut toutefois être énergivore et difficile, ce qui conduit à une baisse de productivité et une augmentation des coûts (Bourrelly *et al.* 2005; Cavenati *et al.* 2008).

Les composés métallo-organiques (MOF : Metal-Organic Framework) sont une famille d'adsorbants relativement nouvelle. Ils sont des matériaux nanoporeux cristallins constitués d'ions métalliques (tels que le fer, le titane, l'aluminium, le cuivre, le zinc etc.) reliés entre eux par l'intermédiaire de groupes organiques (tels que l'acide téréphtalique, l'acide trimésique et l'acide formique) combinant ainsi les avantages à la fois de la chimie organique et de la chimie inorganique. Ils sont caractérisés par une surface spécifique très élevée et une microporosité ajustable (selon les ligands utilisés) qui leur donne une grande capacité d'adsorption relativement aux adsorbants traditionnels utilisés pour le PSA. En plus de leurs propriétés poreuses exceptionnelles, les MOFs ont une structure chimique extrêmement flexible quant aux groupes

fonctionnels, les permettant, en théorie, d'optimiser leur sélectivité en fonction des impuretés à filtrer.

Les MOFs, à cause de leur surface spécifique élevée et la flexibilité qu'ils offrent au point de vue de leur fonctionnalisation et du contrôle de leur porosité, constituent à priori des candidats intéressants pour la purification et la séparation de méthane à partir de mélanges de CO_2/CH_4 provenant du gaz naturel et biogaz (Finsy *et al.* 2009). Différents types de composés métallo-organiques affichant une grande capacité d'adsorption pour le CH_4 , CO_2 et le H_2 ont été développés (Millward et Yaghi 2005; Zhou *et al.* 2007; Furukawa et Yaghi 2009; Hamon *et al.* 2009b; Hamon, Jolimaître et Pirngruber 2010; Phan *et al.* 2010; Venna et Carreon 2010; Keskin 2012; Prakash, Sakhavand et Shahsavari 2013).

Notons que le matériau adsorbant doit être sélectif et chimiquement stable en présence des différentes impuretés présentent dans des mélanges gazeux, comme l'eau ou les composés soufrés. Des matériaux tels que la MIL-53(Al) et la MIL-47(V) se sont montrés être assez stables sous l'adsorption de sulfure d'hydrogène (H_2S), principal polluant présent dans le gaz naturel (Hamon *et al.* 2009a).

La description et l'étude thermodynamique des processus de purification par adsorption modulée en pression reposent en bonne partie sur la connaissance de l'équation d'état du phénomène d'adsorption. Cette équation d'état décrit les isothermes de densité adsorbée en fonction de la pression. Les isothermes d'adsorption des gaz purs et des mélanges de CH_4 , CO_2 et de N_2 sont donc des propriétés thermodynamiques essentielles à la caractérisation et à la modélisation des processus de purification par adsorption modulée en pression (Cavenati *et al.* 2008). Si pour le méthane, le dioxyde de carbone et l'azote de nombreuses isothermes d'adsorption de gaz pur sont disponibles pour plusieurs classes d'adsorbants (charbons actifs, zéolites et composés métallo-organiques) dans la littérature ouverte (obtenus expérimentalement par des mesures gravimétriques ou volumétriques), les isothermes d'adsorption de mélanges gazeux sont beaucoup plus rares, à cause de la complexité des mesures expérimentales (Keller *et al.* 1999; Hamon *et al.* 2009b; Hamon, Jolimaître et Pirngruber 2010; Chowdhury *et al.* 2012; Casas *et al.* 2013). Le manque de données expérimentales pour l'adsorption de mélanges contraigne plusieurs études à utiliser des modèles pour calculer les isothermes d'adsorption de mélange,

comme par exemple le modèle de Langmuir étendu (ELM : extended langmuir model), la théorie IAST (IAST : ideal adsorption solution theory) ou l'approche VST (VST : vacancy solution theory). Bárcia, Nicolau *et al.* (2012) ont utilisé le modèle de Langmuir étendu pour décrire l'adsorption d'un isomère xylène sur le MOF $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{Dabco})_{0.5}$. Bae, Mulfort *et al.* (2008) ont utilisé l'approche IAST pour modéliser l'adsorption des mélanges binaires de CH_4 et de CO_2 sur le MOF $(\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\text{DPNI}))$. La théorie multipotentielle d'adsorption (MPTA : Multipotential Theory of Adsorption) est une autre approche thermodynamique capable de prédire les isothermes d'adsorption des mélanges de gaz multicomposantes à partir de la connaissance de l'équation d'état d'un mélange gazeux et d'un modèle d'interaction gaz-surface. Dundar *et al.* (2014) ont utilisé cette approche pour modéliser l'adsorption des mélanges du CH_4 et CO_2 sur le MOF-5.

Les modèles comme le IAST et le MPTA sont capables de décrire l'adsorption de mélanges si les isothermes du gaz pur sont connues (Dundar *et al.* 2014). Par contre ces modèles ne sont pas analytiques et les isothermes qu'ils prédisent doivent être calculées numériquement. Ceci peut engendrer des temps de calcul longs lorsqu'on veut modéliser par la mécanique des fluides la dynamique des processus d'adsorption dans des colonnes en 3 dimensions pour calculer les courbes de percée (« Breakthrough Curves »), et provoquer des problèmes de convergence (Hamon, Jolimaître et Pirngruber 2010).

La performance du PSA a déjà été étudiée en détail par différents auteurs (Casas *et al.* 2012; casas *et al.* 2013; Marx *et al.* 2014) pour différents mélanges représentatifs du biogaz, autant au niveau expérimental que numérique, par contre la plupart de ces études ont été basées sur des modèles théoriques pour les prédictions des isothermes multi composantes, sans tenir compte des mesures directes des isothermes binaires ou ternaires. On peut conclure de leurs études que les mesures des isothermes d'adsorption pour les mélanges de gaz demeurent un besoin à combler afin de donner plus de certitude et de précision aux études de séparation et de la purification dans le domaine du biogaz.

1.3 Objectifs de la thèse

Plusieurs propriétés des nouvelles classes d'adsorbants microporeux telles que les composés métallo-organiques sont encore insuffisamment connues pour permettre de caractériser

pleinement la cinétique et la thermodynamique d'adsorption nécessaire à l'évaluation de la performance des processus de purification basés sur l'adsorption modulée en pression. On note, en particulier, le nombre limité d'isothermes d'adsorption de mélanges gazeux couvrant des plages de composition, de pression et de température permettant des études paramétriques pour optimiser les cycles thermodynamiques, ainsi que le manque de données sur plusieurs propriétés thermodynamiques essentielles au design et à l'évaluation de cycle de purification PSA, comme par exemple la chaleur isostérique d'adsorption, la capacité calorifique des adsorbants, les coefficients de diffusion de gaz et les courbes de percée (« BTC : Breakthrough Curve »).

Les objectifs de la thèse sont les suivants : étudier l'adsorption de mélanges de gaz sur des composés métallo-organiques en cinétique et en thermodynamique pour évaluer leur performance dans le contexte d'applications de séparation et de purification de gaz par l'entremise de modèles et de mesures directes d'adsorption de mélanges gazeux.

En premier lieu, nous avons effectué une étude comparative du Cu-BTC et du charbon actif Maxsorb à l'aide de différents modèles des isothermes d'adsorption de mélanges gazeux. Nous avons étudié des mélanges représentatifs de la composition du biogaz. La prédiction des isothermes d'adsorption pour les mélanges a été faite à l'aide de deux modèles, le modèle de Langmuir étendu (ELM : « extended Langmuir model ») et le modèle de Doong-Yang (DYM : Doong-Yang model). Les deux modèles ont été choisis puisque leurs paramètres peuvent être obtenus à partir de données expérimentales pour les gaz purs. L'analyse des propriétés d'adsorption de mélanges gazeux représentatifs des biogaz n'avait pas, au meilleur de notre connaissance, été effectuée en utilisant ces modèles pour cette paire d'adsorbants. Notons également que ces résultats nous ont permis d'examiner la pertinence de ces matériaux pour des applications de la séparation et purification de gaz par adsorption modulée en pression.

En deuxième lieu nous avons étudié les propriétés d'adsorption d'une deuxième MOF, le MIL-53, et simulé les processus de transfert de matière et de chaleur à l'aide de Comsol Multiphysics 4.4 dans une colonne d'adsorption fixe. Ce modèle nous a permis d'analyser l'effet de propriétés physiques et de paramètres tels que le débit, la pression d'alimentation, le diamètre de la particule et la concentration des mélanges. Ce type d'étude paramétrique basée sur un adsorbent de nouvelle génération comme la MOF MIL-53 n'a pas été fait auparavant.

Finalement, des mesures d'isothermes d'adsorption de mélanges binaires CO_2/CH_4 ont été effectuées sur le composé métallo-organique IRMOF-1 en utilisant une technique innovatrice, la méthode IET (Ion exchange technique) qui permet la mesure simultanément des isothermes binaires, des coefficients de diffusion, de la sélectivité et de la chaleur isostérique d'adsorption. Cette méthode est précise, fiable et au meilleur de la connaissance des auteurs, elle n'a pas été utilisée auparavant pour les mesures de la caractérisation des propriétés de matériaux autant au niveau statique que dynamique (cinétique) sur les matériaux microporeux comme les MOFs, et spécifiquement la IRMOF-1.

2. Adsorption physique

L'adsorption peut être définie comme un processus qui se traduit par l'augmentation de la densité d'un gaz ou d'un soluté dans le voisinage de la surface d'un substrat en raison d'interactions moléculaires entre le solide et le fluide. La partie solide est nommée **adsorbant** et le fluide ou la partie adsorbée est l'**adsorbat**. La densité de l'adsorbat loin de la surface est définie comme la valeur de volume (« bulk »), et correspond à la densité de l'adsorbat libre (c'est-à-dire en l'absence d'adsorbant) sous les mêmes conditions thermodynamiques.

Les processus d'adsorption sont généralement classés en *adsorption physique* ou physisorption (adsorption réversible sans hystérèse) et en adsorption chimique (processus d'adsorption avec hystérèses). Les processus d'adsorption sont divisés en deux régimes en fonction de l'état thermodynamique de l'adsorbat : l'adsorption sous-critique, qui se produit lorsque la température est située sous la température critique de l'adsorbat (la phase liquide de l'adsorbat étant alors possible, selon la pression), et l'adsorption supercritique, qui se produit lorsque la température est supérieure à la température critique de l'adsorbat, ne permettant pas l'existence d'une phase liquide de l'adsorbat.

L'adsorption est un processus thermodynamique exothermique. La production de chaleur qui l'accompagne peut diminuer la quantité totale adsorbée. Les effets thermiques sont généralement caractérisés par la chaleur isostérique d'adsorption, qui peut être quantifiée soit directement par la méthode calorimétrique ou indirectement, en utilisant les isostères d'adsorption obtenues des isothermes ou à travers de l'information obtenue à partir de la cinétique de désorption. Les adsorbants utilisés dans les processus de séparation et de purification sont généralement microporeux, et leur capacité d'adsorption maximale est proportionnelle à leur surface spécifique (surface par unité de masse). Dans l'industrie les adsorbants les plus utilisés sont les alumines activées, les gels de silice, les zéolites, et les charbons actifs.

2.1 Isothermes d'adsorption

La densité de gaz adsorbé correspond à la quantité de gaz que l'on retrouve dans les pores de l'adsorbant. On définit parfois plus spécifiquement l'adsorption comme étant la quantité de gaz

située dans le volume du pore où la densité de l'adsorbat est supérieure à sa valeur dans le volume sous l'action des interactions entre la surface des pores et les molécules de l'adsorbat. Une séparation précise entre gaz adsorbé et gaz non adsorbé, dans un pore de petite taille, est souvent ambiguë, et c'est pourquoi nous considérerons, pour les matériaux microporeux, l'ensemble du gaz situé dans les pores comme étant adsorbé. La quantité mesurée expérimentalement correspond généralement à la densité adsorbée en excès. Cette quantité mesure la différence entre la densité adsorbée et la densité qui serait présente dans les pores en l'absence d'interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. La densité adsorbée est rapportée à la masse de l'adsorbant et s'exprime souvent en unités de milli-moles de gaz adsorbé par kilogramme d'adsorbant. Les isothermes d'adsorption, qui relient la densité adsorbée à la pression et la température, sont les équations d'état du processus d'adsorption et jouent un rôle fondamental dans leur description thermodynamique. Pour les problèmes de purification, on s'intéressera particulièrement aux isothermes d'adsorption de mélanges gazeux. Les modèles décrivant les isothermes d'adsorption sont présentés dans l'appendice A.

2.2 Applications de l'adsorption

L'adsorption en tant que processus physique peut être utilisée pour stocker des gaz comme le gaz naturel ou l'hydrogène à haute densité mais à faible pression, pour des cycles de réfrigération dans des machines thermiques (Luo et Feidt 1997) ou encore, et c'est l'objet de ce travail, pour la séparation et la purification de mélanges gazeux. Pour les applications de séparation/purification, l'adsorption peut être utilisée aussi bien pour la séparation d'un mélange gazeux ou liquide qui comporte une fraction importante de composants adsorbables (typiquement $> 10\%$), que pour la purification d'un mélange qui ne contient qu'un faible pourcentage de composants adsorbables.

Les processus de séparation ou de purification basés sur l'adsorption comprennent typiquement deux phases : une phase active, où le processus d'adsorption suit son cours, et une phase régénérative, destinée à restaurer la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Exceptionnellement, les adsorbants peuvent être régénérés hors site ou remplacés s'ils sont peu dispendieux, difficiles ou coûteux à régénérer, ou ils contiennent des impuretés qui doivent être éliminées avec précaution (dioxines, par exemple). Dans la majorité des procédés d'adsorption, les adsorbants

sont régénérés in situ en dynamique par modulation de la température, de la pression totale ou des concentrations. Le fonctionnement de ces procédés est généralement cyclique, impliquant plusieurs colonnes d'adsorption et de systèmes de stockage de gaz. Des colonnes d'adsorption rotatives (voir Figure 2) peuvent être également utilisées pour assurer une production continue.

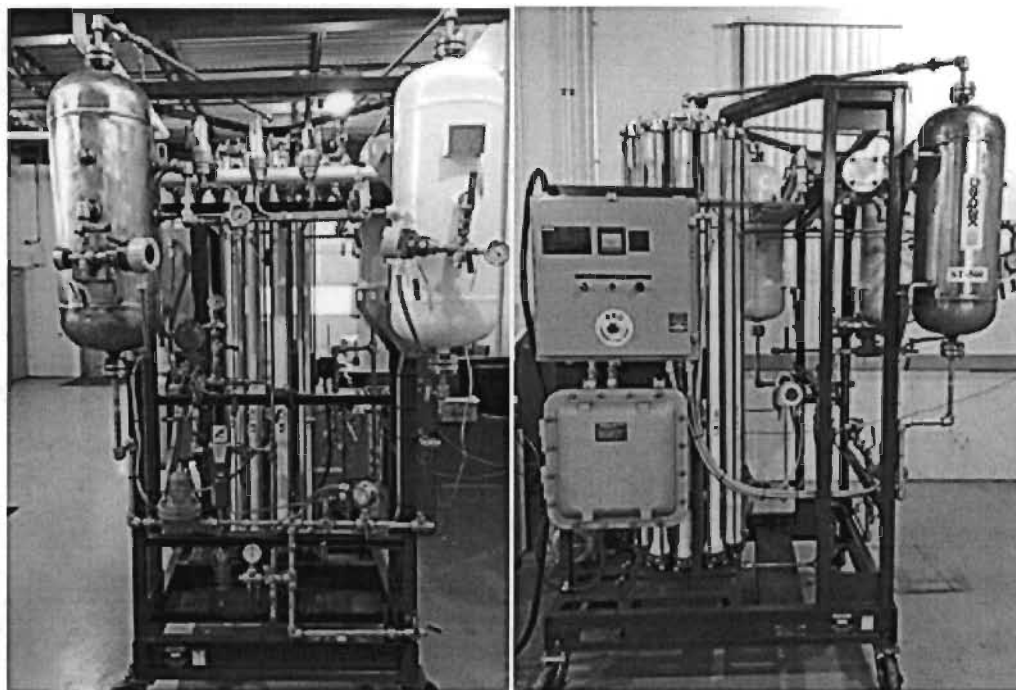


Figure 2. Système PSA avec colonnes d'adsorption rotatives.

Il existe plusieurs cycles thermodynamiques basés sur l'adsorption pour la séparation ou la purification de mélanges de gaz, par exemple : l'adsorption modulée en pression (PSA : Pressure Swing Adsorption) et l'adsorption modulée en température (TSA Temperature Swing Adsorption), et des autres techniques alternatives comme la séparation par membranes et l'épuration biologique. Ces procédés sont déjà bien positionnés au niveau industriel depuis longtemps dans les différents secteurs. L'adsorption modulée en pression est particulièrement prisée par l'industrie puisque la physisorption est réversible, ce qui facilite le cyclage et la régénération. La PSA utilise généralement des adsorbants classiques comme la silice, les zéolites et le charbon actif pour les applications de séparation et de purification des divers mélanges gazeux, même s'ils ne combinent pas toutes les caractéristiques d'un adsorbant idéal comme : avoir une grande surface spécifique (porosité élevée) et une bonne capacité de régénération. Notons que l'efficacité des procédés de purification peut être affectée par la consommation

énergétique liée à la régénération des adsorbants, ce qui impose des contraintes additionnelles sur le choix des adsorbants.

2.3 Dynamique d'adsorption dans un adsorbeur

2.3.1 Colonne d'adsorption

Un autre facteur important pour l'analyse d'un adsorbant est son comportement dynamique. Ces analyses se font à l'aide de courbes de percée (« Breakthrough Curve » en anglais). Ces courbes (Figure 3) représentent la concentration à la sortie d'une espèce d'intérêt d'un mélange gazeux qui traverse une colonne d'adsorption remplie d'un adsorbant donné (le lit) en fonction du temps, à partir du moment où le gaz pénètre dans le lit. La courbe de percée illustrée dans la Figure 3 s'explique de la façon suivante. L'adsorbat (un mélange de gaz) pénètre dans la colonne d'adsorption par le bas. Tant que l'espèce chimique suivie est absorbée dans le lit, sa concentration à la sortie est nulle (de $t = 0$ à $t = t_1$). Au fur et à mesure que le temps progresse, la capacité d'adsorption dans la zone inférieure de la colonne diminue. Une fois l'adsorbant saturé, le processus d'adsorption cesse. La zone saturée est indiquée en bleu foncé dans les colonnes d'adsorption de la Figure 3. La zone où l'adsorption continue à se produire est la zone de transfert de masse (ZTM), indiquée en bleu pâle sur la Figure 3. La percée de l'adsorbat à travers la colonne se produit lorsque la ZTM a migré complètement à travers de la colonne (colonne 3 de la Figure 3). À ce moment l'adsorbant est saturé et ne peut plus adsorber d'espèces chimiques. La concentration de l'espèce suivie à la sortie de l'adsorbeur correspond alors à sa concentration à l'entrée, (colonne 4 de la Figure 3), et la colonne devient inerte. Les courbes de percée permettent ainsi de quantifier la cinétique d'adsorption.

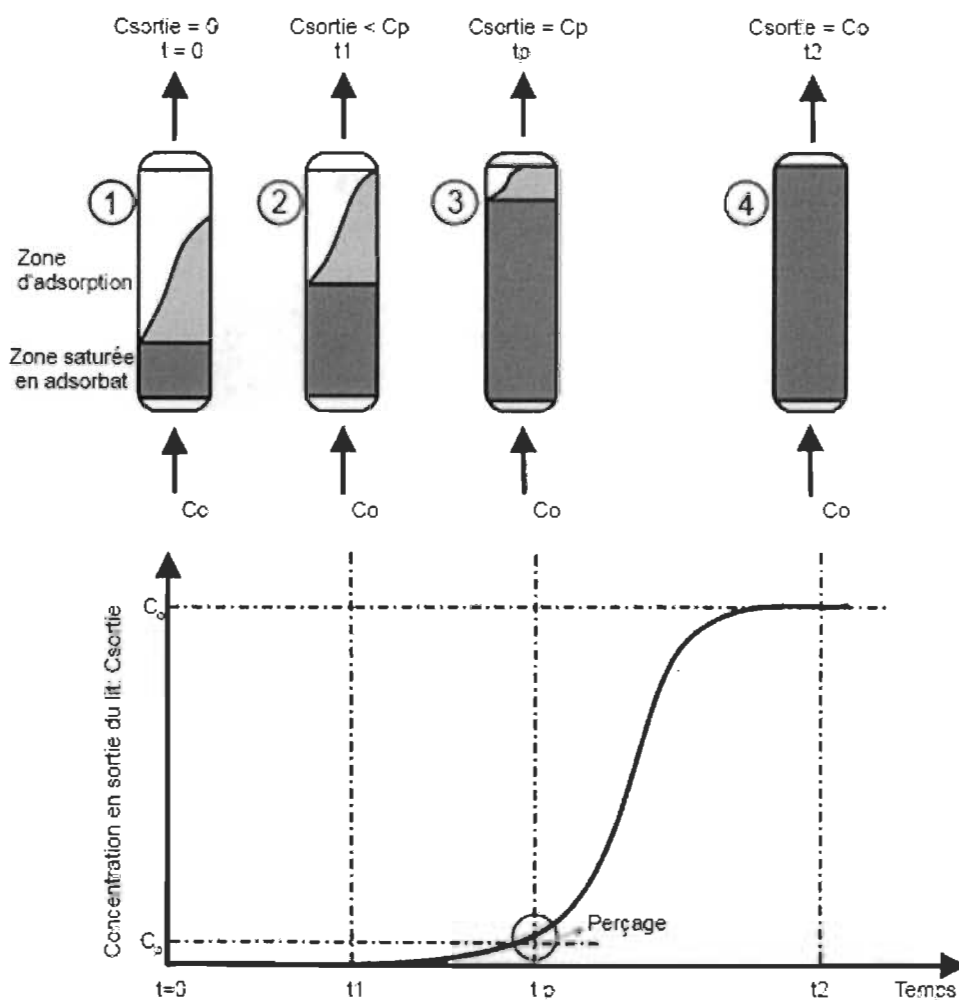


Figure 3. Cinétique de l'adsorption : courbe de percée pour un lit fixe (« breakthrough curve »).

C_{sortie} est la concentration de l'espèce chimique suivie à la sortie de la colonne, C_o est sa concentration à l'entrée. C_p est sa concentration lorsque la zone de transfert de masse atteint la sortie de la colonne, et correspond à la concentration maximale tolérée (perçage) avant qu'une régénération de la colonne soit nécessaire pour qu'elle demeure active.

2.3.2 Applications des processus PSA

À petite échelle, l'adsorption modulée en pression permet de produire de l'oxygène ou de l'azote à partir de l'air pur, pour usage médical, par exemple. La production domestique d'oxygène par PSA (basée sur le cycle de Skarstrom, voir Figure 4) est surtout utilisée dans les régions éloignées ou difficiles d'accès, où la production d'oxygène à échelle industrielle n'est pas viable.

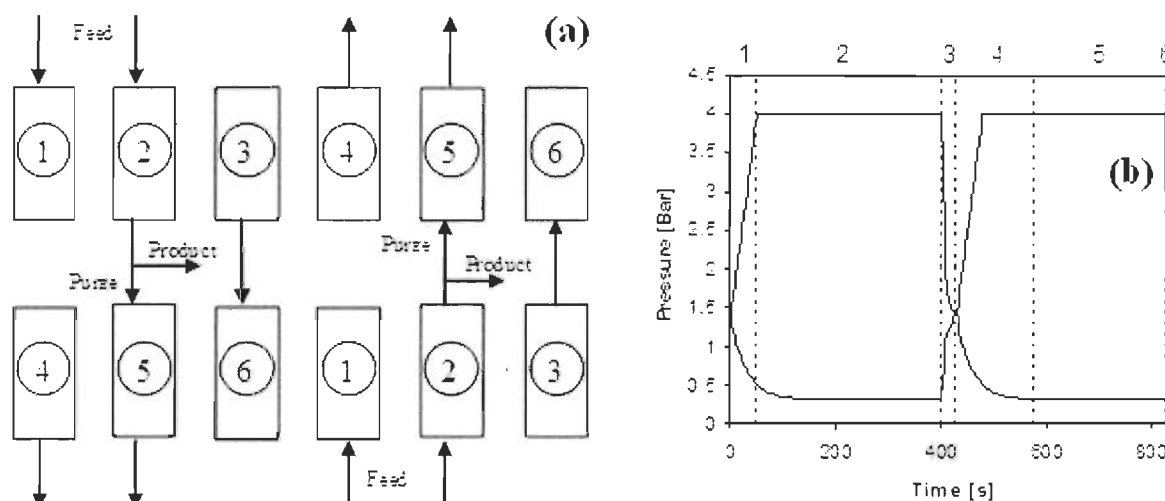


Figure 4. Cycle de Skarstrom dans une unité PSA de deux colonnes (Grande 2011).

a) Processus : 1. Pressurisation, 2. Alimentation, 3. Dépressurisation, 4. Soufflage (Blowdown), 5. Purge, 6. Égalisation. b) Histogramme de la pression des deux colonnes dans un même cycle.

À l'échelle industrielle, les procédés les plus utilisés sont ceux qui présentent un plus haut rendement, c'est-à-dire une meilleure qualité de produit à un moindre coût d'opération et d'investissement. Le coût d'investissement d'un procédé PSA est comparable aux procédés de séparation par membranes ou par distillation cryogénique et l'inclusion d'une étape d'équilibrage des pressions dans un cycle Skarstrom rend les PSA plus favorables du point de vue du coût des opérations.

Le PSA est également très utilisé pour des applications environnementales, afin de réduire les émissions des gaz à effet de serre. Il permet notamment l'adsorption du dioxyde du carbone émis par des centrales électriques qui fonctionnent au charbon (Severn 2012).

De nouveaux champs d'applications sont en cours de développement, par exemple la séparation de l'oxygène du dioxyde du carbone et de la vapeur d'eau. Le CO_2 est récupéré au moyen de colonnes de LiOH , lesquelles se saturent après seulement quelques heures d'opération et ne sont pas régénérables.

Les procédés PSA sont utilisés à grande échelle pour plusieurs applications industrielles, dont notamment la séparation des mélanges de CO_2/H_2 afin de purifier l'hydrogène destiné aux raffineries ou à la synthèse de l'ammoniac, la production centralisée d'oxygène et d'azote à

partir de l'air, la purification et le séchage de l'air et la production de l'hélium. Les mélanges de H_2/H_2S sont également normalement séparés à l'aide du PSA dans les raffineries.

2.3.3 Applications au biogaz

L'utilisation principale de l'adsorption modulée en pression, dans le contexte du traitement du biogaz, est la séparation du CO_2 pour produire du biométhane compatible avec le gaz naturel commercial. La séparation des gaz par adsorption est basée sur les différences de comportements d'adsorption des composés du gaz sur une surface solide sous haute pression. Différents types de charbons actifs ou de tamis moléculaires (zéolites) sont utilisés comme adsorbants. Ces matériaux adsorbent sélectivement le CO_2 du biogaz brut, tout en enrichissant son contenu en méthane. Après l'adsorption sous haute pression, le matériau adsorbant chargé est régénéré par une diminution progressive de la pression avec du biogaz brut ou du biométhane. Au cours de cette étape, le gaz pauvre (effluent ou « off-gaz ») est libéré du matériau adsorbant. Suite à cela, la pression est à nouveau augmentée avec le biogaz brut ou le biométhane, et le matériau adsorbant est prêt pour la prochaine séance d'adsorption. À échelle industrielle, l'unité d'épuration comprend 4, 6 ou 9 adsorbeurs en parallèle, à des positions différentes durant la séquence, afin de permettre une opération en continu. Rappelons que l'eau et le H_2S doivent être séparés avant de pénétrer dans la colonne d'adsorption car ils peuvent saturer de manière irréversible les adsorbants de la colonne.

Les contaminants sulfurés indésirables sont éliminés par d'autres méthodes que le PSA. L'hydrogène sulfuré (H_2S) peut être absorbé par des plaques de métal oxydé comme l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc ou l'oxyde de cuivre. Le sulfure est combiné au métal et produit du sulfure de métal avec de la vapeur d'eau. Dès que le métal est saturé, il est remplacé. Le PSA peut également être utilisé pour l'élimination de contaminants sulfurés. On peut également filtrer le H_2S par des charbons actifs, en oxydant d'abord le sulfure d'hydrogène, ce qui rend les molécules plus grosses et facilite la filtration. S'il n'y a pas d'oxygène, il faut utiliser un charbon actif spécialement traité.

2.4 Description du modèle numérique

Nous présentons dans cette section un modèle unidimensionnel permettant de prédire les courbes de percée d'un mélange gazeux se propageant dans un lit d'adsorbant fixe.

2.4.1 Bilan de masse et d'énergie d'un fluide s'écoulant dans un milieu poreux

Les équations différentielles représentant la conservation de la masse et de l'énergie sont établies en effectuant les bilans de masse et d'énergie des fluides entrant et sortant d'un volume de contrôle infinitésimal contenant un milieu poreux. L'équation décrivant le bilan de masse est l'équation de continuité.

2.4.2 L'équation de continuité

Considérons l'écoulement d'un fluide dans un élément de volume infinitésimal dV (Figure 5). La conservation de la masse de fluide traversant cet élément est définie comme :

$$\dot{m}_A = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} \quad (2.1)$$

où \dot{m}_A est le taux d'accumulation de masse dans l'élément, \dot{m}_{in} le taux de transport de masse à l'entrée et \dot{m}_{out} le taux de transport de masse à la sortie.

Le débit (dm/dt) de fluide traversant une section transversale dA d'un élément de volume est égal au flux de masse de fluide dans la direction z multiplié par la surface de la face A .

$$\frac{dm}{dt} = (\rho u_z)_z (dA) \quad (2.2)$$

De manière similaire, le taux de transport de masse hors de l'élément en $z+dz$ est donné par

$$(\rho u_z)_{z+dz} dA \equiv \left((\rho u_z)_z + \frac{\partial \rho u_z}{\partial z} dz \right) dA \quad (2.3)$$

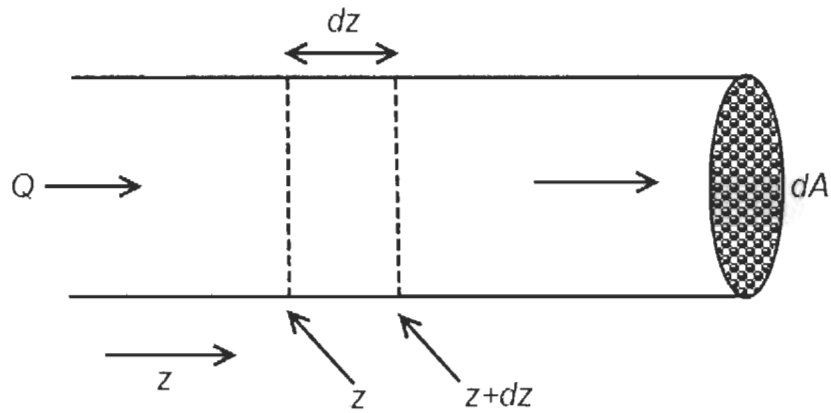


Figure 5. Élément de volume.

La production d'une espèce matérielle dans un volume de contrôle est décrite par un terme source, qui décrit la variation de concentration des différentes espèces chimiques. Mathématiquement, le taux d'accumulation s'exprime comme suit :

$$\frac{\partial(\rho \cdot dV)}{\partial t} + \dot{q} dV \quad (2.4)$$

Pour un dV constant :

$$dV \frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{q} dV \quad (2.5)$$

Pour une surface donnée

$$dz dA \frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{q} dz dA \quad (2.6)$$

Où q est le terme source relié à la concentration adsorbée dans la phase solide.

En substituant les expressions 2.2, 2.3 et 2.6 dans l'équation 2.1, on obtient :

$$dz dA \frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{q} dz dA = (\rho u_z)_z (dA) - \left(\left((\rho u_z)_z + \frac{\partial \rho u_z}{\partial z} dz \right) dA \right) \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{q} = - \frac{\partial \rho u_z}{\partial z} \quad (2.8)$$

La forme différentielle pour un volume quelconque est donnée par :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = -\dot{q} \quad (2.9)$$

Pour passer de la densité massique à la densité molaire, on utilise la relation suivante $\frac{\rho}{\bar{M}} = C$, où \bar{M} est la masse molaire moyenne du mélange défini par $\bar{M} = \sum y_i M_i$. On obtient ainsi :

$$C = \frac{p}{RT} \text{ et } \rho = \frac{p \bar{M}}{RT} \quad (2.10)$$

Pour un mélange gazeux

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{\sum_{j=1}^n y_j \cdot M_j} \quad (2.11)$$

$$\frac{\rho \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]}{\bar{M} \left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right]} = C \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \quad (2.12)$$

où y_i est la fraction molaire de chaque composante et M_j le poids moléculaire de l'espèce j . Par définition de \dot{q} la quantité totale adsorbée d'adsorbant on a :

$$\dot{q} = \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \rho_p \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2.13)$$

Substituant \dot{q} dans (2.9) par son expression dans l'équation (2.13) et utilisant l'expression (2.12) pour C , on obtient :

$$\bar{M} \left(\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(uC)}{\partial z} \right) = - \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \rho_p \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2.14)$$

Multipliant l'équation (2.14) par ϵ , où ϵ est la porosité du lit qui correspond au volume total disponible pour la partie gazeuse et remplaçant $v = \frac{u}{\epsilon}$ dans le côté droit de l'équation (2.14), où u est la vitesse du gaz, v la vitesse interstitielle et ϵ la porosité, on obtient l'expression suivante :

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(vC)}{\partial z} = -(1 - \epsilon) \rho_p \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2.15)$$

Grâce à la relation entre la densité du lit et la densité de particule, $(1 - \epsilon) \rho_p = \rho_b$ et l'expression définissant la porosité totale $\epsilon_t = \epsilon_b + (1 - \epsilon) \epsilon_p$, on obtient l'équation pour le bilan de masse totale :

$$\epsilon_t \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(vC)}{\partial z} = -\rho_b \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad \text{pour } i = 1, \dots, N \text{ espèces} \quad (2.16)$$

2.4.3 Bilan de masse pour chaque espèce

À partir de l'équation de balance de masse totale pour une composante avec $C_i = \frac{y_i p}{RT}$, on obtient l'équation régissant le bilan de masse pour un fluide quelconque sans réactions chimiques mais en présence de processus d'adsorption :

$$\epsilon_t \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(uC_i)}{\partial z} + \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (2.17)$$

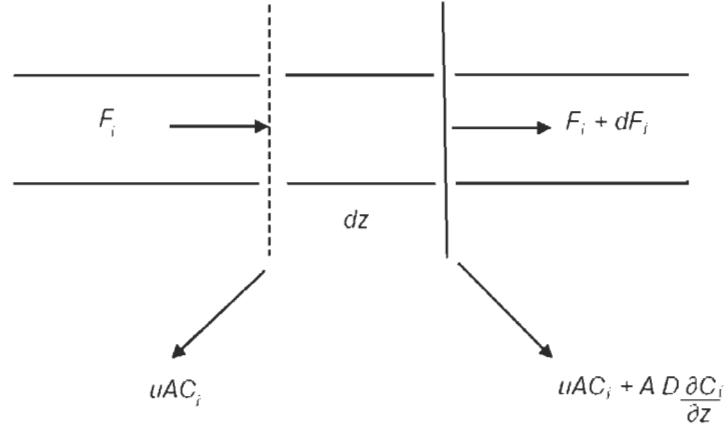


Figure 6. Écoulement des espèces i en présence de dispersion axiale.

Par analogie avec la théorie de diffusion moléculaire, si les processus de diffusion - dispersion qui mélangent les composants du fluide sont superposés au flux convectif dans la direction axiale « z », alors le débit total peut s'écrire de la façon suivante (Davis ME et Davis RJ. 2003) :

$$F_i = uA_c C_i - A_c D_L \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (2.18)$$

Le premier terme du côté droit de l'équation 2.18 correspond au terme de convection et le deuxième au terme de dispersion. Le coefficient D_L est le coefficient de dispersion.

Pour un mélange gazeux avec un coefficient de dispersion et une vitesse variables, on obtient avec $C_i = C y_i$

$$\epsilon_t \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(uC_i)}{\partial z} + \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} = \epsilon_b \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L C \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) \quad (2.19)$$

Où $\frac{\partial C_i}{\partial t}$ et $\frac{\partial q_i}{\partial t}$ représentent respectivement les taux de variation de la concentration et de la quantité adsorbée de la composante i. Le terme $\frac{\partial(uC_i)}{\partial z}$ modélise la convection, alors que $\epsilon_b \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L C \frac{\partial y_i}{\partial z} \right)$ représente l'effet de la dispersion.

2.4.4 Modèle LDF (Linear Driving Force)

La cinétique de la phase adsorbée, dans notre approche, est linéarisée de la façon suivante (Casas *et al.* 2012; Casas *et al.* 2013) :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i(q_i^* - q_i) \quad (2.20)$$

où

$$q_i^* = f(T, p_i) \quad i = 1, \dots, N \quad (2.21)$$

où q_i^* est la concentration de la phase adsorbée en équilibre avec le volume de la phase gazeuse.

2.4.5 Bilan d'énergie pour la phase gazeuse

Les contributions au transfert de la chaleur sont :

(1) la chaleur transportée par advection dans le lit :

$$-u C_g \partial T / \partial Z$$

(2) la chaleur produite par le processus d'adsorption :

$$\rho_b \sum (-\Delta H_i) \partial q_i / \partial t$$

(3) la chaleur échangée avec l'environnement :

$$-\frac{2h_L}{R_i}(T - T_w)$$

(4) la chaleur associée à la compression de la phase gazeuse :

$$\epsilon_t \partial p / \partial t$$

(5) La chaleur conduite le long de la colonne par la phase solide :

$$\epsilon_b \frac{\partial}{\partial Z} \left(K_L \frac{\partial T}{\partial Z} \right)$$

Combinant les sources au taux de variation de la température (équation de l'enthalpie), on obtient :

$$(\epsilon_t C_g + \rho_b C_s + \rho_b C_{ads}) \frac{\partial T}{\partial t} - \epsilon_t \frac{\partial p}{\partial t} + u C_g \frac{\partial T}{\partial z} - \rho_b \sum (-\Delta H_i) \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{2h_L}{R_i} (T - T_w) - \epsilon_b \frac{\partial}{\partial z} \left(K_L \frac{\partial T}{\partial z} \right) = 0 \quad (2.22)$$

Où la chaleur spécifique totale du système est :

$$C_{p,tot} = \epsilon_t C_g + \rho_b C_s + \rho_b C_{ads}$$

C_g est la chaleur spécifique de la phase gazeuse en J/(mol K), C_s la chaleur spécifique de l'adsorbant en J/(mol K), C_{ads} la chaleur spécifique de la phase adsorbée en J/(mol K), u la vitesse en m/s, C la concentration de la phase fluide en mol/m³, ϵ_t la porosité totale, ϵ_b la porosité du lit, ρ_p la densité des particules en kg/ m³, ρ_b la densité du lit en kg/ m³, $-\Delta H_i$ la chaleur d'adsorption du composant i en J/mol, h_L est le coefficient du transfert de la chaleur à travers les parois en W/(m²K), K_L la conductivité thermique axiale effective de la phase fluide en J/(msK), R_i le rayon interne de la colonne en m, T_w est la température du mur en K et T est la température du système en K.

2.4.6 Échanges de chaleur à la paroi

L'équation régissant le bilan des échanges de chaleur à la paroi a pour but de quantifier les transferts de chaleur entre le système et l'environnement. Le transfert de chaleur entre la paroi et la colonne est déterminé par : $h_L R_i (T - T_w)$ et le transfert de chaleur entre l'environnement et la paroi par : $h_w R_o (T_w - T_{amb})$

Le bilan net est donc :

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{2\pi}{C_w a_w} (h_L R_i (T - T_w) - h_w R_o (T_w - T_{amb})) \quad (2.23)$$

Où a_w est la section transversale de la colonne en m², C_w la chaleur spécifique de la paroi en J/(Km³), R_o est le rayon externe de la colonne en m, h_L est le coefficient du transfert de la chaleur entre le mur et la colonne en W/(m²K), h_w est le coefficient de transfert de chaleur entre

l'environnement et la paroi en $J/(m^2 \cdot s \cdot K)$, et T_{amb} la température de l'environnement en degrés Kelvin. La température T_w est la température au mur, liée à la température du gaz via l'équation 2.22, permettant ainsi de calculer les pertes de chaleur entre la colonne et la paroi.

2.4.7 Équations constitutives

2.4.7.1 Équation d'état des espèces gazeuses

Dans cette étude, la loi du gaz parfait est utilisée pour décrire le comportement de la phase gazeuse :

$$C_i = \frac{Py_i}{RT} \quad (2.24)$$

Cet approximation est raisonnable étant donné que le facteur de compressibilité, calculé par le NIST pour les mélanges étudiés, dans ce cas de CO_2 / CH_4 , varie entre 0.9 et 1 pour les pressions et les températures d'intérêt.

2.4.7.2 Porosités

La porosité totale ϵ_t et la porosité du lit ϵ_b sont calculées en fonction des densités du lit. Cette dernière a été mesurée dans notre laboratoire. La densité de la particule et du matériel adsorbent ont été fournis par le fabricant. Les porosités sont données par les expressions suivantes :

$$\epsilon_t = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{mat}} \quad (2.25)$$

$$\epsilon_b = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad (2.26)$$

Où ρ_b est la densité du lit, ρ_{mat} la densité du matériel et ρ_p la densité de la particule.

2.4.7.3 La loi de Darcy

La loi de Darcy est utilisée pour calculer le bilan de masse pour des écoulements dans des milieux poreux à faible vitesse (Casas *et al.* 2012, Xiao *et al.* 2013). Elle permet de relier entre elles les variations de vitesse, de pression et de densité du système :

$$u = -\frac{\kappa}{\mu} \nabla p \quad (2.27)$$

$$\nabla p = \frac{\partial p}{\partial z} = -\frac{150\mu(1-\epsilon_b)^2}{\epsilon_b^3 d_p^2} u \quad (2.28)$$

Où d_p est le diamètre de la particule.

2.4.7.4 Chaleur spécifique du gaz et de la phase adsorbée

La chaleur spécifique du mélange gazeux est déterminée par une moyenne pondérée par les concentrations :

$$C_g = \sum_{i=1}^N c_i C_{g,i}^{mol} \quad i = 1, \dots, N \quad (2.29)$$

La chaleur spécifique de la phase adsorbée est calculée comme suit (Reid, Prausnitz et Poling 1987, Casas *et al.* 2012) :

$$C_{ads} = \sum_{i=1}^N q_i C_{g,i}^{mol} \quad i = 1, \dots, N \quad (2.30)$$

Les chaleurs spécifiques des espèces $C_{g,i}^{mol}$ sont supposées constantes. Une valeur moyenne, estimée sur un intervalle de température entre 298 K et la température maximale atteinte dans la colonne, a été utilisée pour les calculs.

2.4.7.5 Corrélations prédictives utilisées pour les paramètres du modèle

Le coefficient de transfert de masse calculé en utilisant l'expression de Gluckauf (Yang 1997, Ruthven 1984), cette expression a été utilisée par plusieurs groupes (Casas *et al.* 2012, Grande *et al.* 2013, Haghpanah *et al.* 2013) pour les courbes de percée dans les adsorbants et les modèles de séparation de gaz, pour l'étude du comportement de désorption et les processus de séparation cycliques entre autres.

$$k_i = \frac{60D_e}{d_p^2} \quad (2.31)$$

Ici d_p est diamètre de la particule et D_e , le coefficient de diffusivité effective (Glueckauf et Coates 1947). La validité de l'expression 2.37 cependant est limitée par la condition suivante : $\theta_c = D_e t_c / R^2 > 0.1$, où θ_c est le paramètre de diffusion adimensionnel. Le paramètre t_c est le temps associé à un demi-cycle, le coefficient De est la diffusivité effective et R est le rayon des particules de l'adsorbant, qui doit être plus grand que 0.1. La valeur limite $\theta_c = 0.1$, pour une particule dont le diamètre est de 1 micron, mène à un temps de demi-cycle de 10s, qui correspond au processus de PSA le plus rapide actuellement disponible commercialement. Les cas que nous étudions possèdent des valeurs de t_c est d'un ordre de grandeur supérieur à 10s; ce qui nous permet de conclure que l'expression de Glueckauf est valide pour le cas que nous allons étudier. De plus, les travaux de Nakao et Suzuki 1983 ont démontré la validité de l'équation 2.31 pour les cas avec des cycles de temps encore plus petits $\theta_c < 0.1$

Le coefficient de transfert de chaleur est estimé en utilisant le nombre de Nusselt et la corrélation de Leva (Leva, 1948) :

$$Nu \equiv \frac{h_L 2Ri}{K_L} = \eta_1 Re^{\eta_2} \exp\left(-\frac{6dp}{2Ri}\right) \quad (2.32)$$

Ici Ri est le rayon interne de la colonne, d_p est le diamètre de la particule. Re est le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad (2.33)$$

K_L est la conductivité thermique axiale, donnée par l'expression :

$$K_L = D_L C_g \quad (2.34)$$

Le paramètre D_L est le coefficient de dispersion axiale :

$$D_L = \gamma_1 D_m + \frac{\gamma_2 d_p u}{\epsilon} \quad (2.35)$$

Le coefficient D_m est le coefficient de diffusion moléculaire et u/ϵ est la vitesse interstitielle (Casas *et al.* 2012).

Des valeurs typiques de 0.7 pour la tortuosité (γ_1) et 0.5 pour l'échelle de mélange de turbulence ont été utilisées (Ruthven 1984).

2.4.7.6 Modèle de Wilke

La viscosité μ_m des mélanges gazeux a été calculée grâce au modèle de Wilke (Reid, Prausnitz et Poling 1987, Casas *et al.* 2012). Ce modèle a été choisi à cause de sa simplicité et parce qu'il permet d'estimer la viscosité d'un mélange en fonction de sa composition. De plus, il ne requiert que la connaissance des valeurs des coefficients de viscosité des composantes pures. La viscosité du mélange est donnée par :

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (2.36)$$

Où y_i est la fraction molaire de l'espèce i , et où les paramètres ϕ_{ij} sont donnés par

$$\phi_{12} = \frac{\left[1 + \left(\frac{n_i}{n_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \left(\frac{M_j}{M_i} \right) \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.37)$$

$$\phi_{ji} = \phi_{ij} \frac{n_j M_i}{n_i M_j}$$

Dans l'expression (2.37), n_i et M_i sont respectivement la viscosité pure et la masse moléculaire de l'espèce i .

2.4.7.7 Isothermes d'adsorption

2.4.7.7.1 Modèles d'isothermes d'adsorption de mélanges de gaz

Les modèles suivants ont été utilisés pour décrire l'équation d'état d'adsorption des mélanges gazeux : (1) le modèle multi-composantes de Langmuir et (2) le modèle du volume microporeux maximal disponible de Doong et Yang. Ces deux modèles ont été choisis à cause de leur versatilité, et du fait qu'ils non itératifs et donc plus efficaces numériquement du point de vue de l'implémentation et du temps de calcul, comparativement à des modèles plus complexes comme le MPTA et le AIST.

1) Modèle de Langmuir étendu (EML extended multicomponent Langmuir model) :

La densité adsorbée n_i de l'espèce i est donnée par l'expression suivante :

$$n_i = n_{i,sat} \frac{b_i y_i}{1/p + \sum b_j y_j} \quad (2.38)$$

où b_i est le coefficient d'affinité, $n_{i,sat}$ est la densité adsorbée saturée de l'espèce i et où y_i est la fraction molaire de l'espèce i en phase gazeuse et p est la pression en Pa (Myers et Prausnitz 1965; Yang 1997).

Les paramètres b_i et $n_{i,sat}$ du composant i sont obtenus par une régression non-linéale de l'isotherme de Langmuir du gaz pur à la même température que le mélange de gaz :

$$n_a = n_{sat} \frac{bp}{1 + bp} \quad (2.39)$$

Pour plus de détails sur le modèle faire référence à l'annexe A à la fin du manuscrit.

2) Modèle de Doong Yang (DY, Doong et Yang 1988) :

Le modèle de Dong Yang (DY), est un modèle pour les mélanges gazeux du volume microporeux maximal basé sur le modèle pour le gaz purs de Dubinin-Astakhov, où V_i est le volume d'adsorption des espèces i , V_{0i} est le volume limite du micropore du composant i , R est la constante des gaz parfaits, T est la température, ε_i est la valeur de l'énergie caractéristique de l'adsorption du composant i , P_{si} est la pression de vapeur, P_i est la pression partielle et n_i est le paramètre d'hétérogénéité du pore du composant i . Pour plus de détails sur le modèle faire référence à l'annexe A à la fin du manuscrit.

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P_s}{p} \right)^n \right] \quad (2.40)$$

$$V_1 = (V_{01} - V_2) \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_1} \ln \frac{P_{s1}}{p_1} \right)^{n_1} \right] \quad (2.41)$$

$$V_2 = (V_{02} - V_1) \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_2} \ln \frac{P_{s2}}{p_2} \right)^{n_2} \right] \quad (2.42)$$

Et les volumes pour chaque composante

$$V_1 = \frac{A_1(V_{01} - V_{02}A_2)}{1 - A_1A_2} \quad (2.43)$$

$$V_2 = \frac{A_2(V_{02} - V_{01}A_1)}{1 - A_1A_2} \quad (2.44)$$

Avec :

$$A_1 = \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_1} \ln \frac{P_{s1}}{p_1} \right)^{n_1} \right] \quad (2.45)$$

$$A_2 = \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_2} \ln \frac{P_{s2}}{p_2} \right)^{n_2} \right] \quad (2.46)$$

$$q_i^* = \frac{V_a}{V} \quad (2.47)$$

$$V_a = V_{ls,nbp} \quad T < T_{nbp} \quad (2.48)$$

$$V_a = V_c - (V_c - V_{ls,nbp}) \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_{nbp}} \right) \quad T_{nbp} \leq T < T_c \quad (2.49)$$

$$V_a = V_c T_r^{0.6} \quad T > T_c \quad (2.50)$$

2.5 Protocole expérimental

2.5.1 Mesures des isothermes d'adsorption de gaz pur

La caractérisation de la surface (taille et distribution de taille des pores) du MAXSORB, Cu-BTC, MIL-53 et MOF-5 a été effectuée par l'adsorption et la désorption d'azote à 77 K pour des pressions allant jusqu'à 1 bar, à l'aide d'un instrument *Micromeritics ASAP 2020* (*appareil automatique pour mesurer la taille, la distribution de pores et les isothermes par physisorption*). La surface spécifique de Langmuir et de BET, le volume poreux et la distribution de taille des pores ont été obtenus des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote avec le logiciel intégré de l'ASAP 2020. Les échantillons d'adsorbant ont été dégazés à 373 K pendant 24 h afin d'enlever

les contaminants de la surface des échantillons avant de réaliser les mesures d'adsorption avec l'azote.

Les mesures des isothermes d'adsorption de CO_2 , CH_4 et N_2 ont été réalisées au moyen d'un dispositif volumétrique de type Sievert qui est capable de mesurer les isothermes dans une plage de pression entre 0,1 et 25 MPa et une plage de température entre 77 K et la température ambiante.

Des gaz ultra purs (pureté supérieure à 99,999%) ont été utilisés pour toutes les expériences. L'exposition à des impuretés a été minimisée en effectuant la manipulation des échantillons et de transfert de matériaux strictement sous une atmosphère inerte dans une boîte à gants remplie d'argon sec. L'incertitude maximale pour la capacité de stockage d'adsorption en excès est d'environ $\pm 3\%$ de sa valeur mesurée à chaque point de mesure à l'état d'équilibre. En raison de la nature cumulative de l'erreur de la méthode volumétrique, l'incertitude du point « n » des isothermes est plus élevée que celui du point « $n-1$ ».

L'appareil utilisé pour mesurer les isothermes d'adsorption d'un échantillon de poudre est basé sur la méthode volumétrique de Sievert. Le système est composé principalement d'un volume de référence, d'un porte-échantillon, une pompe, des jauges à pression et à vide, de thermostats et de valves pneumatiques qui contrôlent le dosage du gaz, tel qu'illustré dans la Figure 7.

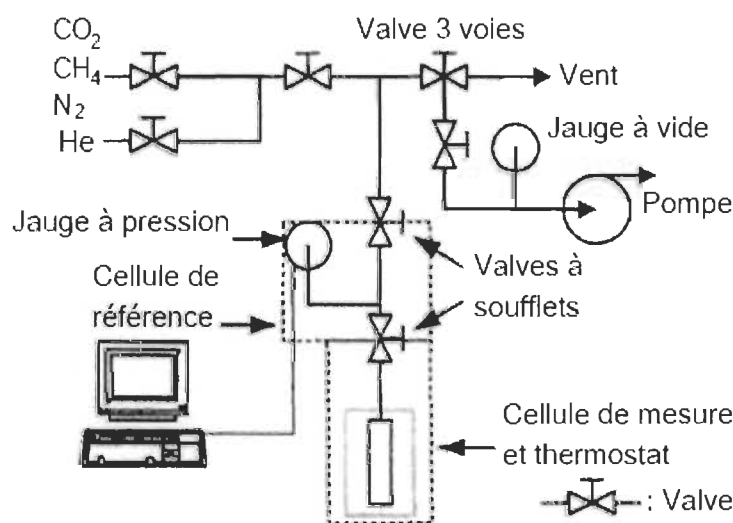


Figure 7. Appareil volumétrique type sievert.

La méthode volumétrique repose essentiellement sur la mesure de densité de l'adsorbat gazeux lorsque ce dernier est mis en présence d'un adsorbant dans un volume connu. La différence entre le nombre de moles du gaz présent dans une cellule contenant un adsorbant et celui qu'on retrouverait dans un même volume de référence sans adsorption détermine la quantité de gaz adsorbé en excès. Cette méthode est basée sur des mesures de pression et de température en phase gazeuse, lesquelles ont été mesurées en utilisant un transducteur de quartz numérique de haute précision Paroscientific Modèle 710 (précision = 0,004 MPa à pleine échelle) et un thermomètre numérique à résistance de platine Guildline 9540 (incertitude = $\pm 0,5$ °C), respectivement.

Pour enregistrer un point de l'isotherme, l'appareil introduit une quantité connue de gaz dans le volume calibré afin de réaliser la première mesure de pression pour la courbe de l'isotherme. Après atteinte de l'équilibre, on transfère le volume de gaz à la pression déjà établie dans le volume de référence dans le porte-échantillon. L'échantillon absorbe une partie ou la totalité du gaz introduit. La sorption du gaz n'est pas instantanée. Une fois l'équilibre atteint, une jauge mesure la différence de pression entre la chambre de référence et le porte-échantillon. Utilisant les valeurs de pression et de température déjà mesurées, la quantité du gaz absorbée est calculée grâce à la base de données de référence thermodynamique NIST REFPROP 9.1 (Lemmon, Huber et McLinden 2013), qui permet une estimation précise de la densité des gaz réels.

2.5.2 Mesures des isothermes binaires et des coefficients de diffusion pour le MOF-5

Les isothermes d'adsorption de mélanges binaires, la sélectivité, les coefficients d'autodiffusivité d'un mélange gazeux et les chaleurs isostériques d'adsorption ont été mesurées par un système IET (Ion exchange technique, Rynders, Rao et Sircar 1997) conçu et construit à l'IRH pour un mélange équimolaire de CH₄ et CO₂ adsorbés dans un MOF de type IRMOF-1. Un échantillon d'environ ~ 1 g de MOF a été utilisé pour nos études. Les résultats obtenus pour les isothermes d'adsorption binaires de CH₄ et CO₂ mesurées sur le IRMOF-1 sont en totale concordance avec les résultats obtenus à partir du modèle analytique d'adsorption à plusieurs composants de Doong-Yang (DYM) (Doong et Yang 1988). Les propriétés de l'IRMOF-1 étaient les suivantes : densité, surface spécifique, volume microporeux, lesquelles étaient mesurés dans notre laboratoire, (voir tableau 2).

Tableau 2. Propriétés de l'IRMOF-1.

Paramètre	Valeurs
Surface spécifique BET (m^2/g):	3570
Taille de particule (μm)	2-4
Densité du lit (g/cm^3):	191
Volume microporeux (cm^3/g)	0.191
Porosité totale ϵ_t	0.92
Porosité du lit ϵ_b	0.73

Les valeurs des coefficients d'autodiffusivité de CH_4 et de CO_2 pour le mélange binaire sont obtenues en ajustant les paramètres du modèle LDF (Linear Driving Force) en utilisant une régression numérique (Mohr *et al.* 1999). Les isothermes d'adsorption binaires mesurées ont été lissées avec la fonction du potentiel de Toth (TPF) et ses paramètres d'ajustement sont utilisés pour calculer la chaleur isostérique d'adsorption (Kloutse *et al.* 2015).

Les mesures effectuées avec l'appareil IET procèdent comme suit :

- 1) un mélange de gaz de composition connue, en ces cas-ci CO_2/CH_4 , est mis en contact avec un adsorbant jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.
- 2) le système à l'équilibre est mis en contact avec un nouveau mélange où l'une des constituantes est remplacée par son isotope (CD_4 et $^{13}\text{CO}_2$) à la même pression, à la même température et à la même composition de CO_2/CH_4 du système initialement en équilibre.
- 3) l'évolution de l'atteinte de l'équilibre entre la phase gazeuse de gaz normal et le gaz isotopique est étudiée avec un spectromètre de masse quadripolaire.

Comme le mélange de gaz isotopique et le mélange de gaz normal ont une pression, une température et des compositions molaires identiques – ne différant que par leurs fractions isotopiques – le gradient de concentration des isotopes de la composante i du mélange résulte en un courant diffusif jusqu'à ce qu'un nouvel état d'équilibre de concentrations isotopiques soit atteint. Le cadre théorique d'analyse des données IET est discuté dans Rynders *et al.* (Rynders, Rao et Sircar 1997). La méthode repose sur l'hypothèse qu'un gaz et ses isotopes ont la même

sélectivité pour un adsorbant donné. L'analyse des données IET requiert normalement la connaissance de l'équation d'état des composés isotopiques CD_4 et $^{13}\text{CO}_2$. Ces équations d'états sont censées être identiques à celles du CH_4 et CO_2 .

2.5.3 Description du système expérimental IET (Ion exchange technique)

Un dispositif expérimental EIT similaire à celui décrit par Rynder *et al.*, a été développé pour réaliser des mesures thermodynamiques et cinétiques de processus d'adsorption de mélanges binaires. Le schéma du système est représenté dans la Figure 8 et Figure 9.

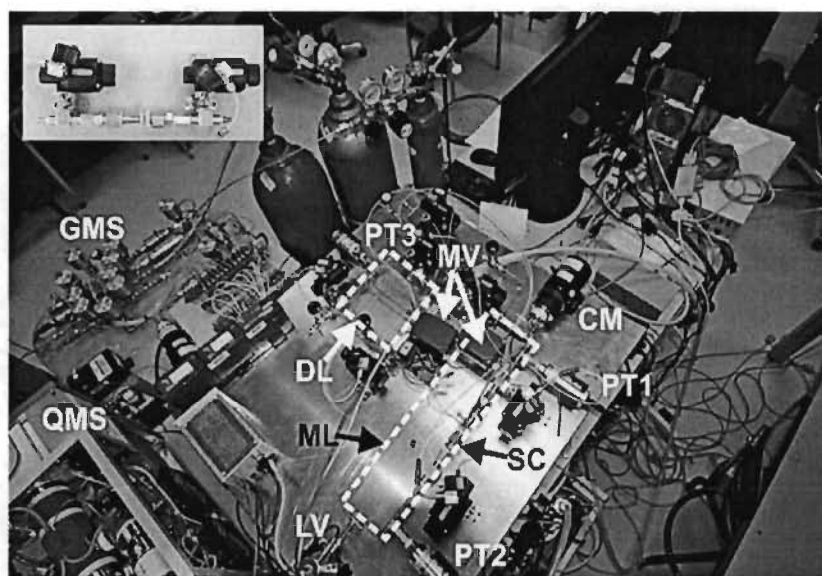


Figure 8 : Banc d'essai IET.

Le système EIT se compose de deux boucles :

- la boucle principale (ML), qui est constituée d'une cellule porte-échantillon (SC), fermée hermétiquement de chaque côté par deux valves normalement fermées, de deux capteurs de pression, d'une pompe magnétique de circulation sans contact (CM) et une valve de microfuite (LV),
- La boucle de dosage (DL), qui est formée d'un transducteur de pression et d'un thermocouple.

Les boucles sont reliées entre elles par une valve automatique à six voies/2 positions (MV). Les cylindres d'alimentation de gaz externe sont reliés à la boucle principale et aux autres accessoires au moyen d'une valve automatique quatre voies/2 positions (MV). Les transducteurs de pression

(PT1 et PT2) de chaque côté de la cellule mesurent les pressions d'entrée et de sortie. La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un capteur Lakeshore calibré pour une plage de température allant de 4 à 300 K. La sortie de la valve de microfuite est connectée à un spectromètre de masse quadripolaire Pfeiffer GSD320 (SMQ). Le volume interne de la cellule est conçu pour stocker 1 g de MOF. Les valves pneumatiques, normalement fermées de chaque côté de la cellule, permettent de monter et démonter la cellule du système IET, afin de changer l'adsorbant à l'intérieur d'une boîte à gants, sans l'exposer à l'air ou à l'humidité ambiante. La cellule est attachée au reste du système par l'intermédiaire des connexions de type VCR de Swagelok qui permettent de maintenir un volume interne constant avant et après du chargement de l'échantillon. Un système indépendant de mélange de gaz (GMS) est utilisé pour produire le mélange de gaz isotopique. Les capteurs et les actionneurs sont interfacés à un PC à l'aide de LabVIEW et NI-cDAQ (National Instruments).

2.5.3.1 Description de la procédure des mesures des isothermes dans l'appareil IET

Environ 1 g d'IRMOF-1 dégazé thermiquement est chargé dans le porte-échantillon. Le chargement de l'adsorbant est effectué à l'intérieur d'une boîte à gants remplie d'argon avec moins de 0,1 ppm d'humidité résiduelle et de l'oxygène. Deux valves normalement fermées un de chaque côté de la cellule assurent que l'échantillon est fermé hermétiquement lorsque le porte-échantillon est reconnecté au système IET. Une fois que le porte-échantillon est fixé, l'adsorbant est purgé avec de l'hélium gazeux et ensuite mis sous vide pendant une nuit à température ambiante.

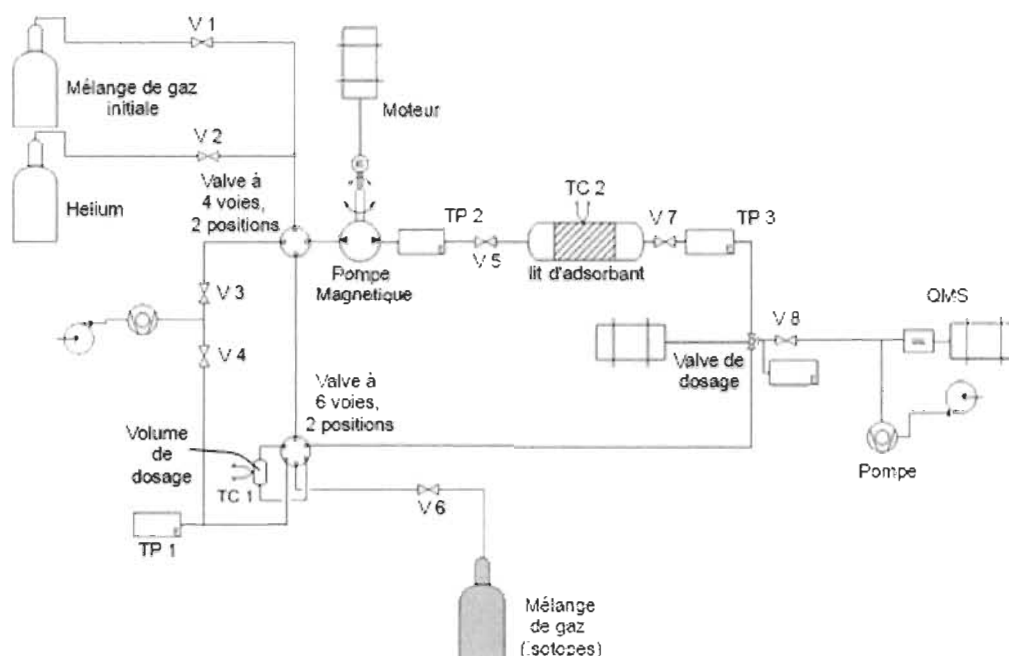


Figure 9. Schéma du système expérimental IET.

Pour mesurer une isotherme, une certaine quantité de mélange équimolaire de gaz CO_2/CH_4 est injectée dans la cellule d'adsorbant. Après que l'adsorption soit terminée et que l'équilibre soit atteint, les lectures de pression et de température sont prises grâce à un transducteur de pression et un capteur de température, respectivement. La composition du gaz de la phase gazeuse à l'équilibre est mesurée en retirant une très faible quantité de gaz dans le QMS, ce qui réduit la pression du gaz dans la chambre d'absorption de moins de 0,1 psia, n'affectant pas significativement l'équilibre du système. Une fois que la composition est connue, un mélange de CD_4 et $^{13}\text{CO}_2$ est préparé dans le système de mélange de gaz réel, spécialement conçu pour produire le mélange de gaz isotopique à la même composition que le mélange en phase gazeuse en équilibre. Les mélanges d'isotopes sont faits avec des isotopes de gaz pur (Cambridge Isotope Laboratories Inc.). Après avoir confirmé la composition du mélange isotopique par le QMS, il est introduit dans la boucle de dosage jusqu'à l'atteinte de la pression d'équilibre d'adsorption dans la boucle principale. Dans l'étape finale, pour mesurer un point d'isotherme, la valve multivoie entre la boucle de dosage et la boucle principale est ouverte pour mélanger les mélanges gazeux des deux boucles. Le moment où les deux mélanges rentrent en contact est défini comme le temps zéro ($t = 0$). À fin d'assurer un bon mélange des gaz dans les boucles, les gaz sont circulés à ~ 400 ml/min pendant environ 50 secondes. Une très faible perte de pression

dans le lit est observée pendant la recirculation du gaz dans les deux boucles (inférieure à 0,3 psia). La composition de la phase gazeuse (dans les boucles est analysée en continu en fonction du temps en échantillonnant de petites quantités des gaz à une très faible vitesse ($\sim 10^{-6}$ mbar ml) et en les mesurant dans le spectromètre de masse, jusqu'à que les compositions isotopiques aient été stabilisées et que l'état d'équilibre ait été atteint.

Avec ces données expérimentales, on obtient la densité adsorbée en excès et la variation de la quantité des isotopes en fonction du temps à l'aide du modèle LDF, grâce aux corrélations suivantes :

$$n_i^m(P, T, y_i) = (V\rho y_i) \times \frac{y_{ij}^{**} - y_{ij}^{*\infty}}{y_{ij}^{**} - y_{ij}^{*0}} \quad (2.51)$$

V est le volume spécifique totale

$V = V_{MLT} + V_{DL}$ la boucle principale plus la boucle du dosage

ρ est la densité du gaz à P et T

y_i est la fraction molaire de la composante i .

y_{ij}^{*0} est la fraction molaire en phase gazeuse de l'isotope j^{th} de la composante i dans le gaz saturé

y_{ij}^{**} est la fraction molaire en phase gazeuse de l'isotope j^{th} de la composante i après le mélange entre la boucle principale et le circuit du dosage du gaz pour le temps $t=0$.

$y_{ij}^{*\infty}$ est la fraction molaire en phase gazeuse de l'isotope j^{th} de la composante i pour le temps $t = \infty$.

$$\ln[1 - f_{ij}^*(t)] = -(k_{ij}^* a_{ij}^*)t \quad (2.52)$$

$$a_{ij}^* = \left[\frac{y_{ij}^{**} - y_{ij}^{*0}}{y_{ij}^{*\infty} - y_{ij}^{*0}} \right] \quad f_{ij}^*(t) = \left[\frac{y_{ij}^{**} - y_{ij}^*(t)}{y_{ij}^{**} - y_{ij}^*(t)} \right] \quad (2.53)$$

2.5.4 Description du mélangeur

La Figure 10 et 11 montrent le schéma du système de mélange de gaz à quatre composantes utilisées pendant les expériences.

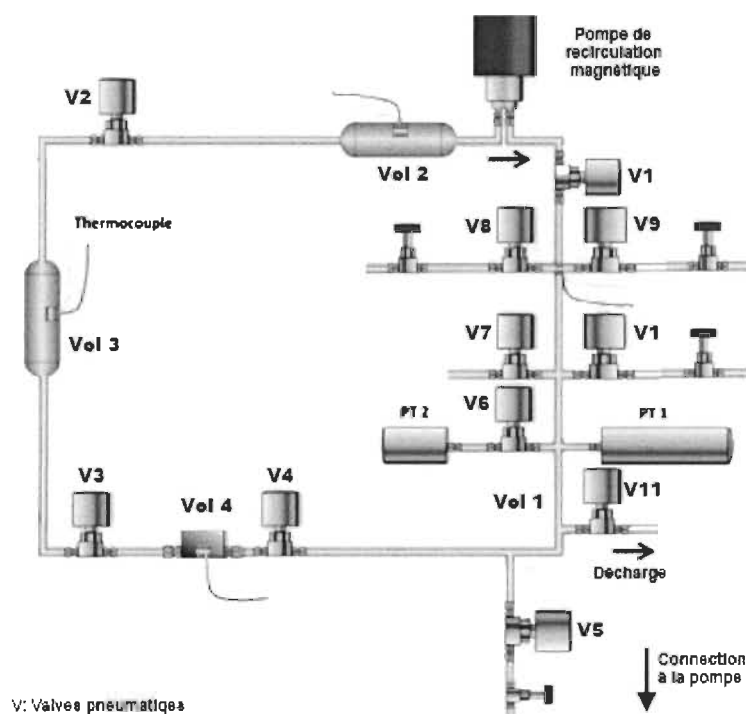


Figure 10. Schéma du système de mélange de gaz à quatre composantes.

Le système est composé de quatre volumes Vol 1, Vol 2, Vol 3 et Vol 4 séquentiellement connectés pour former une boucle fermée. Les volumes 2 et 3 sont constitués de deux cylindres d'échantillonnage (Swagelok), tandis que le volume 1 et le volume 4 sont constitués des tuyaux qui connectent les valves.

Les volumes sont séparés par des valves à bille pneumatiques (Swagelok), dont les volumes internes sont supposés négligeables par rapport aux volumes des cylindres d'échantillonnage et des tuyaux.

La pression dans le système est mesurée par une combinaison de deux transducteurs de pression, calibrés au préalable, le PT1: un transducteur de pression Paroscientific modèle 740 (0-6000 psia) de et le PT2 un transducteur de pression Mensor de la série 6000 (0-25 psia), tous les deux reliés au Volume 1.

La température des volumes est mesurée par des thermocouples calibrés de type K attachés à chaque volume. Une pompe magnétique circulante (IDEX Corporation) attachée au Volume 2 circule le mélange gazeux afin d'obtenir d'une façon plus rapide et efficace une composition plus homogène à l'état d'équilibre.

La pompe magnétique est contrôlée par une tension analogique 0-10 V fournie par un contrôleur de moteur à courant continu Vari-Drive (KB Penta Power). La boucle peut être évacuée par une station de pompage turbomoléculaire 261 TSH (Pfeiffer). Les gaz sont introduits dans la boucle par les valves par la combinaison de valves à pointeau et des valves à billes pneumatiques (Swagelok) connectées à Vol1. Le montage dans son ensemble est situé dans un laboratoire à température contrôlée, dont la température est régulée à température ambiante (298 K), avec une variation maximale de $\pm 0,5$ K. Les valves pneumatiques sont contrôlées par des électrovalves.

2.5.4.1 Procédure pour la préparation du mélange

La préparation d'un mélange de gaz est effectuée en quatre étapes :

- 1) On définit d'abord les informations nécessaires comme : les types de gaz qui vont être mélangés, leur composition molaire et les volumes à utiliser pour chaque gaz.
- 2) Les densités requises pour chaque gaz sont calculées. Les coefficients requis pour cette étape ont été obtenus au préalable à partir de la calibration du système, laquelle sera décrit plus tard.
- 3) Les températures en temps réel mesuré et les densités de gaz (équation d'état de gaz réels) sont utilisées pour calculer les pressions de gaz requises à partir de NIST-REFPROP.
- 4) Les volumes sont remplis à travers l'arrangement de valves à pointeau et pneumatiques avec le gaz respectif jusqu'à atteindre la pression requise pour chaque gaz, celui en respectant les volumes déjà prédéfinis dans la première étape.

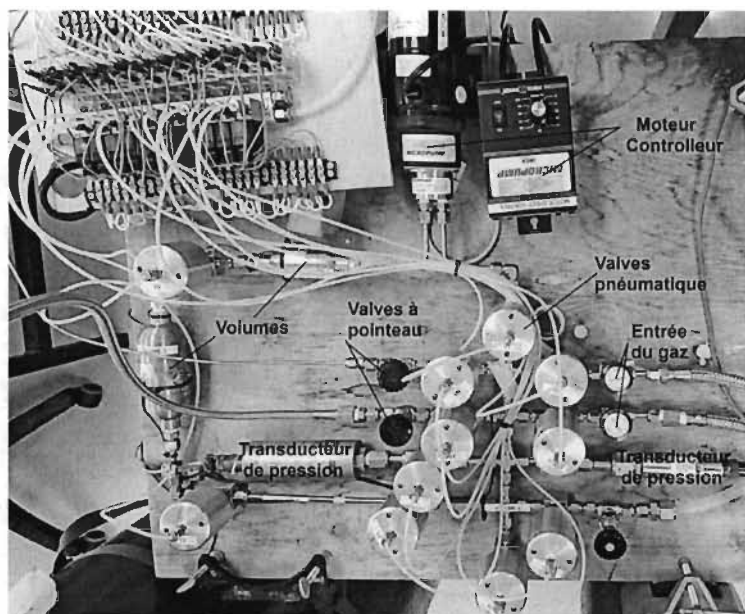


Figure 11. Système de mélange de gaz à quatre composants.

2.5.4.2 Calibration du volume

Le but de la calibration du volume est de déterminer les rapports de volume, qui correspondent aux éléments de la matrice de coefficients $[C_{ij}]$, nécessaire au calcul des pressions de chacun des volumes du système afin d'obtenir la concentration désirée du mélange.

Ces rapports sont déterminés par l'expansion d'un gaz inerte non-adsorbant, tel que l'hélium, d'un volume à un autre à température ambiante avec une pression finale inférieure à 2 MPa. Pour notre système avec quatre volumes, Vol1, Vol2, Vol3 et Vol4 il n'y a que 6 rapports de volume indépendants : Vol1 / Vol2, Vol1 / Vol3, Vol1 / Vol4, Vol2 / Vol3, Vol2 / Vol4 et Vol3 / Vol4. Notez qu'il est seulement nécessaire de déterminer trois rapports de volume impliquant quatre volumes, le reste des rapports pouvant être obtenus à partir d'opérations arithmétiques simples.

Trois expériences d'expansion d'hélium sont effectuées : Vol1 à Vol2, Vol1 + Vol2 à Vol3 et Vol1 à Vol4. On définit les rapports k_1 , k_2 et k_3 :

$$k_1 = \frac{V_{ol2}}{V_{ol1}} \quad (2.54)$$

$$k_2 = \frac{Vol_3}{Vol_1 + Vol_2} \quad (2.55)$$

$$k_3 = \frac{Vol_4}{Vol_1} \quad (2.56)$$

Les rapports de volume k_1 , k_2 et k_3 sont déterminés en effectuant le bilan massique d'hélium avant et après l'expansion. Pour l'expansion de l'hélium à partir du volume Vol_2 à Vol_1 , nous avons :

$$Vol_1 \rho_i = (Vol_1 + Vol_2) \rho_f \quad (2.57)$$

où ρ_i et ρ_f sont les densités de gaz réel d'hélium avant et après l'expansion, obtenus à partir de la pression et la température mesurées en utilisant la base de données de référence standard NIST-REFPROP. La dernière équation peut être réarrangée pour obtenir $Vol_2 / Vol_1 (= k_1)$:

$$\frac{Vol_2}{Vol_1} = \frac{\rho_i}{\rho_f} - 1 \quad (2.58)$$

Le reste de rapports de volume sont déterminés de manière similaire et la matrice de coefficients est exprimée comme suit :

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} 1 & K_1 & K_2(1 + K_1) & K_3 \\ (K_1)^{-1} & 1 & \left(\frac{K_2}{K_1} + K_2\right) & \frac{K_3}{K_1} \\ (K_2(1 + K_1))^{-1} & \left(\frac{K_2}{K_1} + K_2\right)^{-1} & 1 & \frac{K_3}{K_2(1 + K_1)} \\ (K_3)^{-1} & \left(\frac{K_3}{K_1}\right)^{-1} & \left(\frac{K_3}{K_2(1 + K_1)}\right)^{-1} & 1 \end{bmatrix} \quad (2.59)$$

3. Résultats

3.1 Modélisations des isothermes de mélanges de CO₂ et de CH₄ pour adsorbants fortement microporeux

Nos travaux sur la modélisation des isothermes d'adsorption de mélanges gazeux ont été présentés dans la contribution « Multicomponent adsorption of biogas compositions containing CO₂, CH₄ and N₂ on Maxsorb and Cu-BTC using extended Langmuir and Doong–Yang models » (Gomez *et al.* 2015a), présentée dans la section 6.1.

L'objectif ces travaux est d'examiner l'utilisation de deux modèles d'isothermes d'adsorption, les modèles de Langmuir multi-composante (ELM Extended Langmuir model) et de Doong Yang (DYM), pour prédire la sélectivité de nouvelles classes d'adsorbants fortement microporeux dans le contexte de la production de biométhane, dont le charbon actif MAXSORB, le Cu-BTC et le MIL-53. Ces deux modèles thermodynamiques, discutés précédemment dans la section 2.4.7.7, ont été sélectionnés à cause de leur efficacité numérique dans le contexte de simulations dynamiques par rapport à des modèles plus élaborés comme le MPTA. Nous avons étudié, plus spécifiquement, les isothermes d'adsorption de mélanges de gaz représentatifs du gaz naturel et du biogaz, dont les composantes principales sont : N₂, CO₂ et CH₄. Pour fin de validation, nous avons comparé des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature (Dreisbach, Staudt et al. 1999) des isothermes d'adsorption de mélanges sur le Norit R1 contre les prédictions des modèles d'adsorption ELM et DYM pour le MAXSORB en rééchantonnant les isothermes par le rapport des surfaces spécifiques. Les paramètres de lissage obtenus pour le Maxsorb sont donnés dans la référence (Gomez *et al.* 2015a), présentée dans la section 6.1.

Nous avons comparé les isothermes de gaz purs des composantes du mélange des deux charbons en rééchantonnant les résultats expérimentaux du Norit R1 (surface BET de 1407 m²/g) à la surface BET du Maxsorb (surface BET de 2750 m²/g). Cette comparaison, présentée dans la Figure 12, suppose que les deux charbons ont une microporosité comparable. La Figure 12 montre que les isothermes rééchantonnées des deux charbons sont très similaires pour la température et la plage de pression étudiée, ce qui suggère que les prédictions pour les isothermes de mélange du Maxsorb seront de qualité comparable à celles du Norit R1.

La Figure 13 montre que les isothermes ELM et DA de gaz pur pour les trois composantes étudiées sur le Maxsorb à 298 K prédisent correctement les courbes expérimentales.

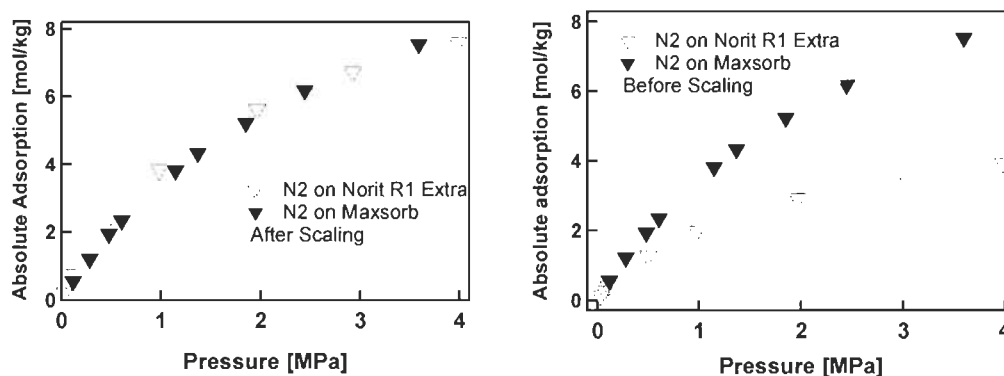


Figure 12. Évaluation comparative des isothermes de gaz purs de N₂ sur Maxsorb et Norit R1 à 298K. Données expérimentales Dreisbach et al. Adsorption 1999.

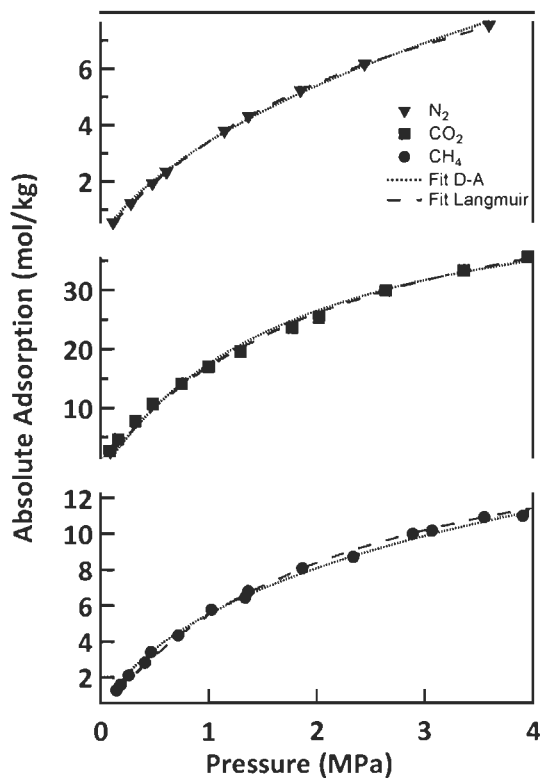


Figure 13. Isothermes pures sur charbon actif Maxsorb à 298 K.

Le même type d'étude a été effectué pour le Cu-BTC (Figure 14). Les données expérimentales pour le Cu-BTC de Hamon *et al.* ont été rééchelonnée afin de tenir compte des différences de surface spécifiques lors de la comparaison avec les résultats expérimentaux disponibles sur les mélanges de CH_4 - CO_2 et les données expérimentales disponibles pour les composantes pures, obtenues avec le même matériel mais avec un surface spécifique BET différente. Les paramètres de lissage obtenus et les surfaces de BET expérimentales sont donnés dans la référence (Gomez *et al.* 2015a), présentée dans la section 6.1.

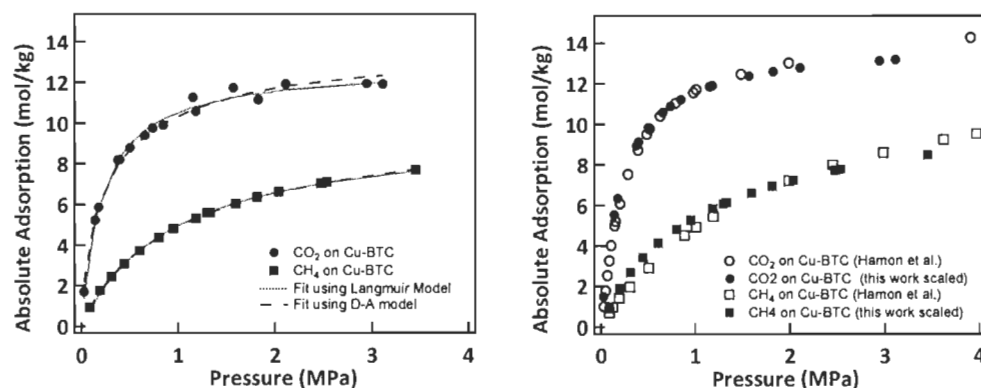


Figure 14. Isothermes d'adsorption de CO_2 et de CH_4 purs sur Cu-BTC à 303 K. Données expérimentales Hamon et al. Industrial & Engineering Chemistry Research 2010.

Les Figures 15 et 16 illustrent les résultats prédits par les modèles ELM et DYM pour des mélanges binaires. Les figures prédisent de façon acceptable le comportement des isothermes d'adsorption pour des simulations de systèmes, tel que le montrent les Figures 15 et 16, particulièrement dans le cas du composé métallo-organique Cu-BTC.

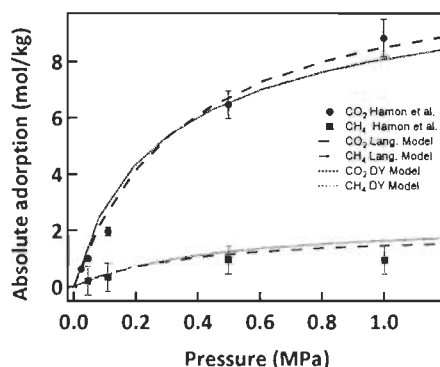


Figure 15. Isothermes d'adsorption d'un mélange équimolaire de CO_2 et CH_4 en Cu-BTC à 303 K. comparaison avec les données expérimentales de Hamon et al.

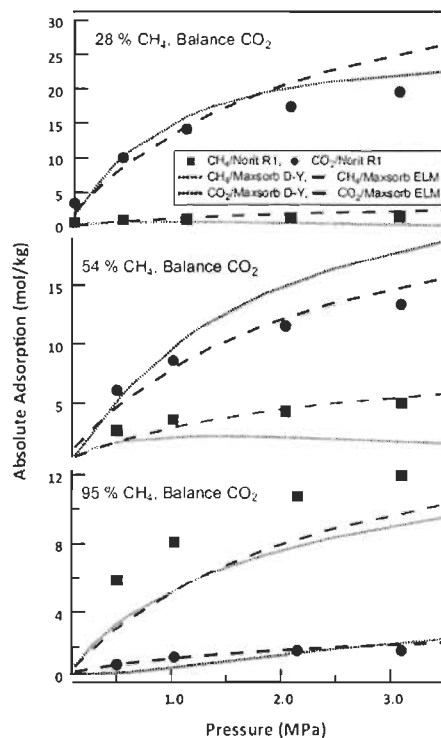


Figure 16. Prédiction des isothermes d'adsorption binaires de CH_4 - CO_2 sur Maxsorb et sa comparaison avec les données expérimentales sur Norit R1, Dreisbach et al. Adsorption 1999.

La Figure 17 montre les prédictions des isothermes de mélanges ternaires de CO_2 , de CH_4 et de N_2 sur le Maxsorb, comparé aux valeurs expérimentales rééchelonnées obtenues en utilisant le Norit R1. Les deux modèles prédisent correctement l'adsorption des mélanges gazeux ternaires en utilisant l'échelonnage des isothermes expérimentales avec le rapport de BET.

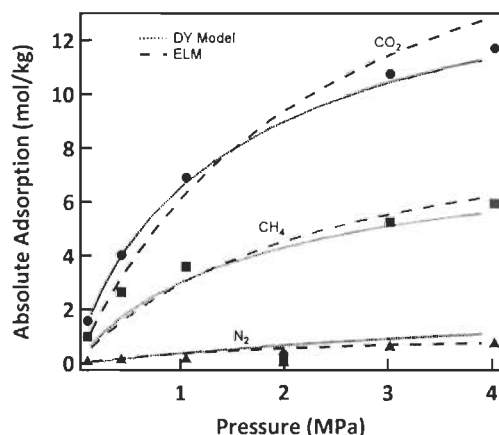


Figure 17. Isothermes ternaires 53% CH₄, 36% CO₂, 11% N₂ en Norit R1 Extra et Maxsorb.

La Figure 18, montre, dans le graphique de gauche, que la sélectivité du CO₂ augmente avec la pression pour le Maxsorb, mais demeure constante à haute pression pour le Cu-BTC. La Figure 18, (graphique de droite) montre que le Maxsorb adsorbe mieux le CO₂ que le Cu-BTC. L'isotherme d'adsorption quasi-linéaire du CO₂ sur le Maxsorb suggère une meilleure efficacité énergétique lors de la phase de régénération d'un cycle PSA.

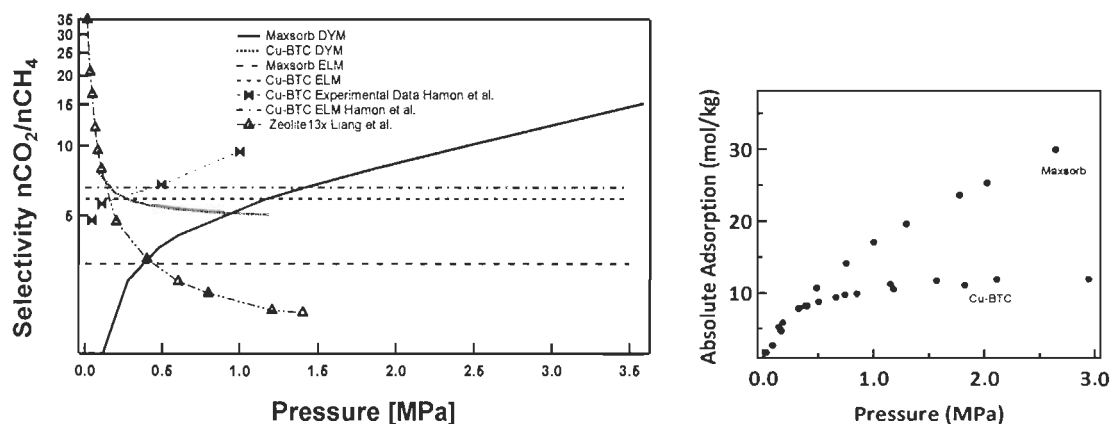


Figure 18. Sélectivité de CO₂ respect le CH₄ et adsorption de CO₂ sur le Maxsorb et le Cu-BTC.

3.2 Simulations de la cinétique d'adsorption et étude paramétrique des courbes de percée pour un adsorbant type MOF MIL-53(Al)

Dans cette section nous résumons les résultats d'une étude paramétrique des courbes de percée et des profils de température d'un mélange équimolaire de CO₂/CH₄ sur MOF MIL-53 (Al) en utilisant le modèle dynamique présenté dans la section 2.4 ainsi que le modèle d'isotherme

multicomposante de DY discuté dans la section précédente. L'étude paramétrique portait sur (1) la taille des particules, (2) la concentration initiale des mélanges, (3) la pression d'alimentation et (4) le débit. Les résultats complets sont présentés dans la référence (Gomez *et al.* 2015b), disponible dans la section 6.2. La validation du modèle numérique utilisé pour décrire les courbes de percée a été réalisée en utilisant les résultats expérimentaux de Casas *et al.* pour l'adsorption d'un mélange équimolaire CO_2/H_2 (Casas *et al.* 2012) sur un lit de charbon actif. Les dimensions de la colonne étaient : 1.2 m de longueur et 2.5 cm de diamètre interne. Cinq thermocouples ont été placés à l'intérieur de la colonne à 10, 35, 60, 85 et 110 cm respect à l'entrée de la colonne. Ces expériences ont été effectuées à quatre différentes températures (25, 45, 65 et 100°C) et à sept différentes pressions (1, 5, 10, 15, 20, 25 et 35 bar), avec les concentrations de CO_2/H_2 de 25/75, 50/50 et 75/25. Aussi, les expériences ont été effectuées à 4 débits différents (10, 20, 30 et 40 cm^3/s). Pour la validation du modèle, nous avons choisi le cas le plus représentatif, soit celui portant sur une concentration de CO_2/H_2 50/50 à 25°C et 15 bar. Les propriétés de l'adsorbant sont données dans le tableau 2 de la référence (Gomez *et al.* 2015b), disponible dans la section 6.2.

La Figure 19 montre que le modèle décrit dans la section 2.4 reproduit fidèlement les profils de fraction molaire de l'hydrogène et du CO_2 du processus de percée (graphique du haut de la Figure 19) obtenu expérimentalement à l'aide d'un spectromètre de masse (MS) et qualitativement bien le profil de température (graphique du bas de la Figure 19). Les profils de concentration sont caractérisés par deux étapes: (1) la percée d'hydrogène à 100 secondes, permettant la production de l'hydrogène pur et (2) la percée de CO_2 à 450 secondes, associée à l'approche de la saturation de l'adsorbant, qui se produit à 600 secondes à l'atteinte de la composition initiale du mélange à l'alimentation.

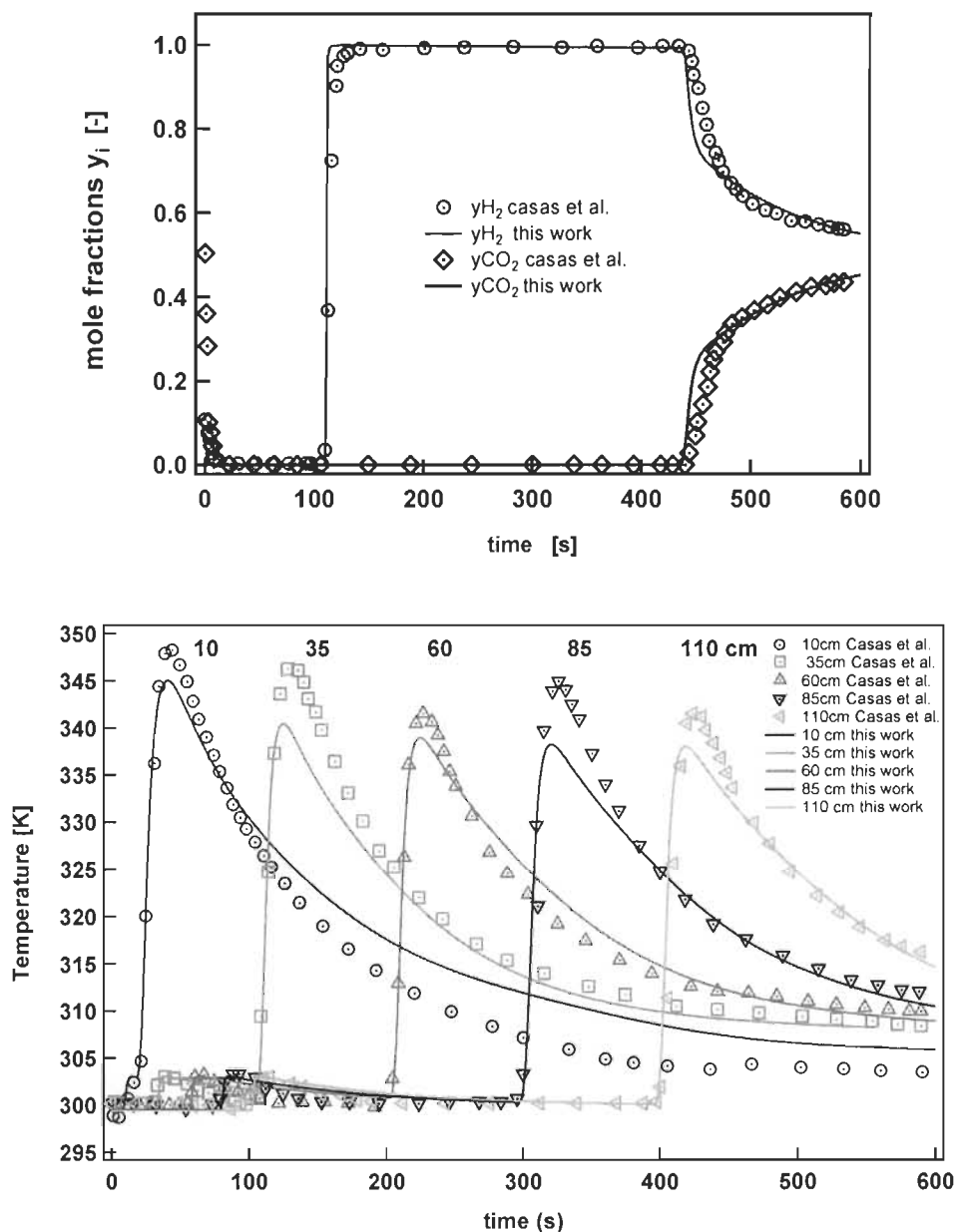


Figure 19. Validation du modèle pour les courbes de percée (breakthrough curves) d'un mélange équimolaire CO_2 et H_2 sur une colonne de charbon actif. Les lignes représentent nos résultats, alors que les symboles représentent les résultats expérimentaux de Casas *et al.* (Casas *et al.* 2012).

Étant donné que l'adsorption est un processus exothermique, la température dans la colonne change de manière significative pendant l'adsorption, ce qui nous permet de suivre indirectement la progression du CO_2 et du H_2 par les deux fronts des profils de température. Le passage des

fronts est illustré pour cinq positions différentes le long de la colonne (Figure 19). À chaque position, on observe deux pics de température, associé au front de H_2 dans la colonne (petite augmentation de la température) et au front de CO_2 (grande augmentation de la température). Comme on peut le noter pour la première position à 10 cm, les deux pics coïncident, ce qui implique que les deux fronts sont très proches l'un de l'autre et que les variations de température correspondantes se produisent presque simultanément. Comme on peut le constater sur la Figure 19, l'hydrogène se déplace plus vite que le CO_2 à travers de la colonne : le pic de température à 110 cm est mesuré à environ 110 s, ce qui correspond au temps de percée du H_2 observé sur la Figure 19. Par ailleurs, la forme caractéristique de ces pics de température résulte d'une combinaison de deux facteurs principaux : le transfert de masse et le transfert de chaleur, le front initial aigu indique un transfert de masse rapide, alors que la forme de la queue est contrôlée par le transfert de chaleur entre la colonne à l'environnement. Celui-ci est aussi responsable du temps nécessaire pour atteindre la concentration initiale à la sortie de la colonne, une fois la percée de CO_2 observée. Aussi pendant le temps que la température de la colonne est en baisse et qu'elle n'a pas atteint sa valeur initiale, le CO_2 est adsorbé davantage, étant donné que la capacité d'adsorption est plus élevée aux basses températures.

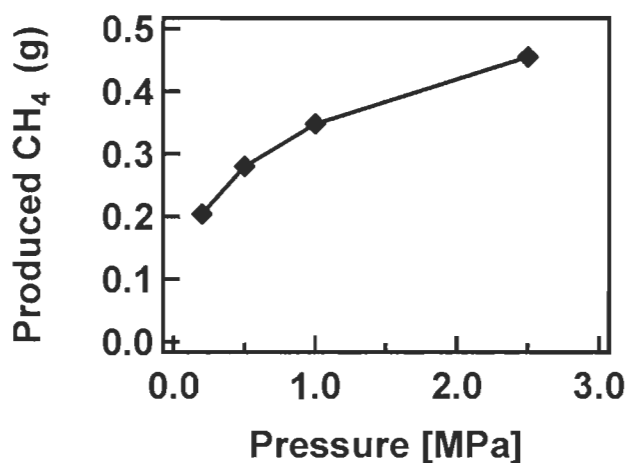


Figure 20. Quantité produite du CH_4 .

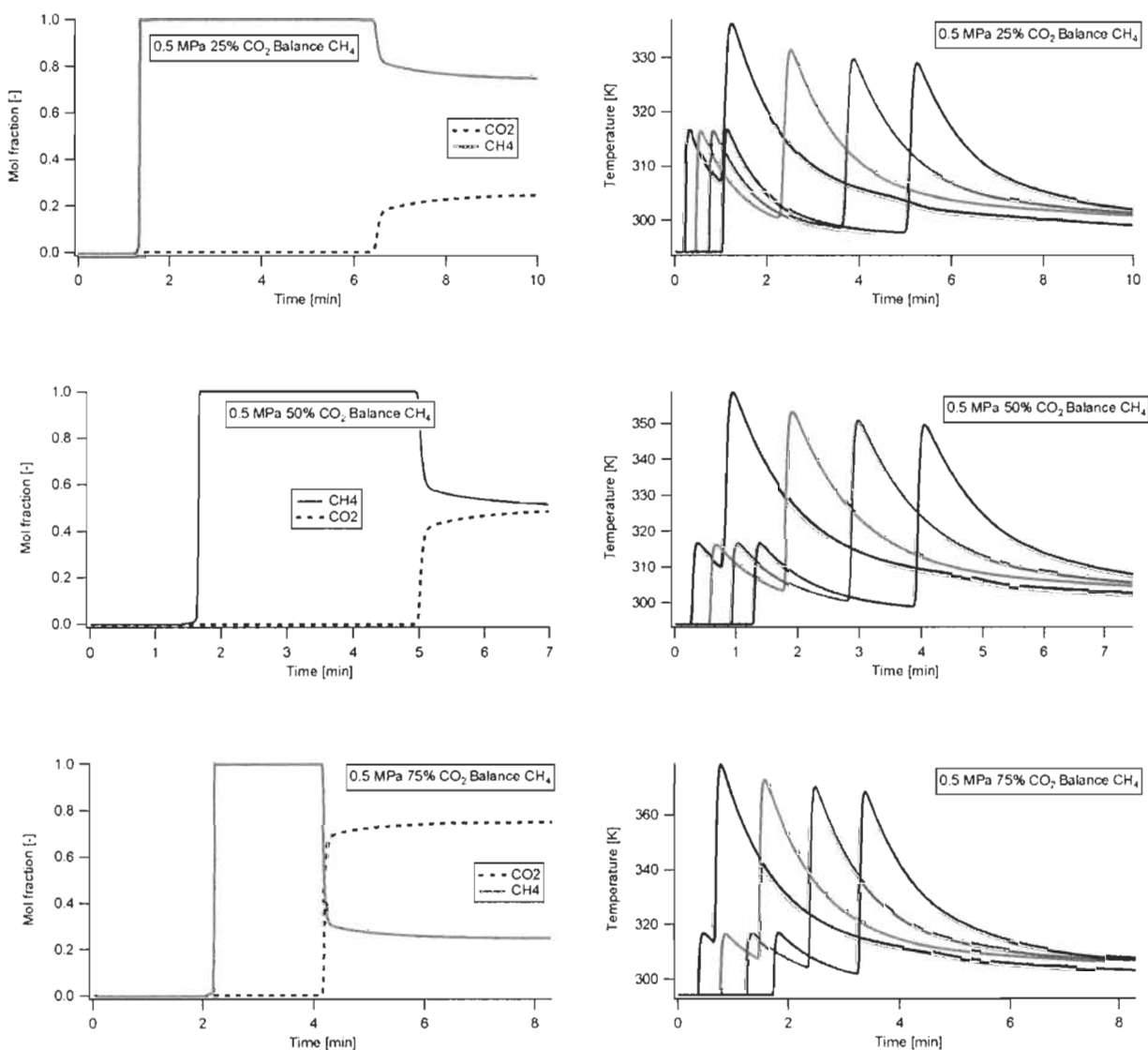


Figure 21. Effet de la variation de la concentration à l'entrée.

Nous pouvons conclure des résultats que parmi les cas étudiés, la purification d'un mélange de CO_2 et de CH_4 est plus efficace avec des adsorbants dont les particules ont des diamètres supérieurs à 200 microns et lorsque la pression à l'entrée passe de 0.2 à 2.5 MPa. Cependant on note que plus la concentration de CO_2 est élevée plus la colonne génère de la chaleur. Tel que discuté dans l'article «Simulation of binary CO_2/CH_4 mixture breakthrough profiles in MIL-53 (Al)» (Gomez et al. 2015b), la variation des différents paramètres tels que le diamètre de la particule, la pression d'entrée, le débit massique et les compositions du gaz à l'entrée affectent la performance des courbes de percée et des profils de température.

3.3 Mesure directe et simultanée des isothermes d'adsorption de mélange de gaz et des coefficients de diffusion.

Nous avons mesuré en simultanée les isothermes d'adsorption binaires, la cinétique des processus d'adsorption et les chaleurs isostériques d'adsorption pour un mélange équimolaire de CO_2/CH_4 sur l'IRMOF1 par la méthode IET discutée dans la section 2.5.3.

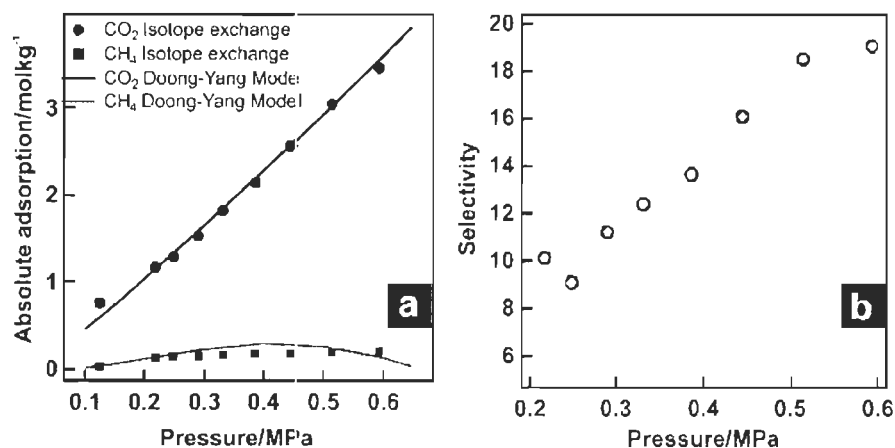


Figure 22. Isothermes d'adsorption binaire CH_4 et CO_2 sur l'IRMOF-1 et la sélectivité du CO_2 sur le CH_4 .

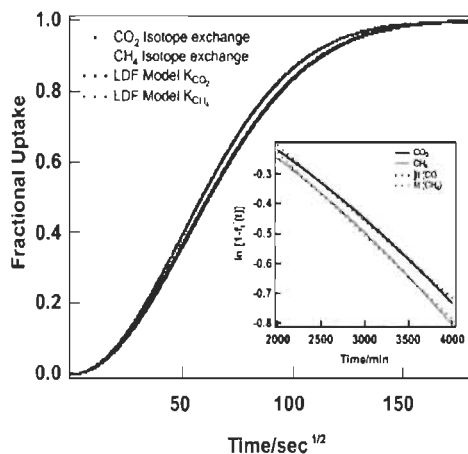


Figure 23. L'adsorption du CD_4 et du $^{13}\text{CO}_2$ pour un mélange équimolaire en IRMOF-1.

On constate à partir des résultats trouvés avec les mesures de l'IET que le CO_2 est sélectivement adsorbé par rapport au CH_4 . On constate que la sélectivité augmente avec la pression du gaz à une température constante, Figure 22.

L'autodiffusion des mélanges de gaz de CO₂ et de CH₄ dans l'IRMOF-1 peut être décrite par le modèle de diffusion LDF, Figure 23. La diffusivité du CO₂ dans le mélange gazeux ne semble pas être grandement affectée par la présence du CH₄ et vice versa. Les valeurs obtenues expérimentalement pour deux mélanges sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3. Coefficients d'autodiffusion de CH₄ et de CO₂ pour les mélanges de 50:50 et 75:25.

	CH ₄ :CO ₂	Diffusivité (m ² s ⁻¹)
CH ₄	50:50	8×10^{-13}
CO ₂	50:50	7.4×10^{-13}
CH ₄	75:25	1.16×10^{-12}
CO ₂	75:25	9.4×10^{-13}

L'adsorption de mélanges et la sélectivité sont principalement régies par des facteurs thermodynamiques plutôt que par des facteurs cinétiques.

4. Conclusions

Nous avons présenté une étude cinétique et thermodynamique des processus d'adsorption des mélanges de gaz représentatifs du biogaz, soit des mélanges binaires et ternaires impliquant le CO_2 , le CH_4 et le N_2 sur des matériaux fortement microporeux, rarement étudiés dans ce contexte. Notre objectif était, ultimement, d'évaluer leur performance pour des applications de séparation et de purification de gaz, en utilisant des modèles thermodynamiques et cinétiques, ainsi que des mesures directes d'adsorption de mélanges gazeux. Nous avons effectué d'abord une étude comparative du Cu-BTC et du charbon actif Maxsorb à l'aide de différents modèles d'isothermes d'adsorption de mélanges gazeux. Par la suite, nous avons étudié les propriétés d'adsorption d'une seconde MOF, le MIL-53, et simulé les processus de transfert de matière et de chaleur dans une colonne d'adsorption fixe. Finalement, des mesures d'isothermes d'adsorption de mélanges binaires CO_2/CH_4 ont été effectuées sur le IRMOF-1 en utilisant la technique IET (Ion exchange technique) pour mesurer simultanément des isothermes binaires, des coefficients de diffusion, de la sélectivité et de la chaleur isostérique d'adsorption.

L'analyse des propriétés d'adsorption de mélanges gazeux de CO_2 , CH_4 , N_2 , au meilleur de notre connaissance, n'avait pas été effectuée en utilisant les modèles de ELM et de Doong-Yang sur les d'adsorbants : Maxsorb, Cu-BTC et MIL-53.

Une analyse comparative entre les valeurs expérimentales et modélisées de la capacité des adsorbants en utilisant le rapport des surfaces spécifiques BET pour deux adsorbants différents, Maxsorb et Norit R1 constituent également une contribution originale.

Un modèle unidimensionnel de processus de transfert de matière et de chaleur dans une colonne d'adsorption fixe remplie de MIL-53 nous a permis d'analyser une étude paramétrique des paramètres suivants : le débit, la pression d'alimentation, le diamètre de la particule et la concentration d'un mélange de gaz composé de CO_2 et CH_4 . Ce type d'étude n'a pas été faite auparavant au meilleur de nos connaissances.

La méthode des échanges d'isotopes nous a permis de mesurer les isothermes d'adsorption binaires, les coefficients de diffusion, la sélectivité et la chaleur isostérique d'adsorption d'un mélange CO_2/CH_4 sur l'IRMOF-1 simultanément dans une seule expérience. Cette méthode est

précise, fiable et, en autant que nous sachions, n'a pas été utilisée auparavant pour des mesures de la caractérisation des propriétés de matériaux en statique et en dynamique pour les MOFs, particulièrement pour le IRMOF-1.

5. Travaux futurs

Les travaux effectués tout au long de cette thèse suggèrent plusieurs voies pour approfondir nos résultats, notamment au point de vue méthodologique. On pense notamment à l'implémentation d'une approche numérique basée sur des tableaux multidimensionnels (« look-up tables ») paramétrés par la température, de pression et la composition des différentes propriétés du système à l'équilibre, tels que la densité adsorbée et la chaleur isostérique d'adsorption, qui permettrait de s'affranchir des modèles d'adsorption de mélanges gazeux, et d'intégrer directement les données expérimentales au modèle de simulation pour calculer les courbes de percée d'une colonne d'adsorption.

Nos travaux préliminaires sur la méthode IET montrent que l'approche, bien que coûteuse, est prometteuse, et combinée avec des systèmes de mesure volumétriques/gravimétriques jumelés à un spectromètre de masse, permettrait la mesure de propriétés d'adsorption de mélanges ternaires ou quaternaires (coefficients de diffusion, isothermes d'adsorption de mélanges, chaleur isostérique d'adsorption).

Il sera également intéressant d'approfondir la modélisation des courbes de percée pour les MOFs en tenant compte de la dépendance de la chaleur isostérique sur le remplissage, la température et la pression. Finalement, les méthodologies que nous avons développées devraient permettre, en se basant notamment sur nos études paramétriques et en les complétant, d'optimiser des processus de purification par adsorption modulée en pression (production, pureté du gaz obtenu, temps de cyclage, etc.) pour un cycle complet en fonction du choix de l'adsorbant, permettant éventuellement de guider le choix de ce dernier en fonction de l'application désirée.

6. Présentation des articles

6.1 Présentation du premier article

« Multicomponent adsorption of biogas compositions containing CO₂, CH₄ and N₂ on Maxsorb and Cu-BTC using Extended Langmuir and Doong Yang Models »

Gomez, L., Zacharia, R., Bénard, P., Chahine, R.: Multicomponent adsorption of biogas compositions containing CO₂, CH₄ and N₂ on Maxsorb and Cu-BTC using extended Langmuir and Doong–Yang models. *Adsorption*, 1-11 (2015). doi:10.1007/s10450-015-9684-6

Le bio méthane est considéré actuellement comme une des sources énergétiques non polluantes qui peut contribuer à diminuer la concentration du CO₂ dans l'atmosphère. Par contre, afin de l'obtenir à partir du biogaz, il est nécessaire d'enlever les contaminants dans ce mélange gazeux. À cette fin, les procédés de physisorption comme le PSA utilisent habituellement des adsorbants conventionnels comme les zéolites, lesquels présentent une moindre performance énergétique. Actuellement, l'arrivée de nouveaux matériaux comme la nouvelle génération des charbons actifs et les MOFs pourrait contribuer à augmenter l'efficacité du processus d'adsorption. À cause de leur grande surface spécifique, on pourrait alors enlever une plus grande quantité de contaminants par cycle de processus, en utilisant moins d'énergie au moment de régénérer le matériel pour le cycle suivant.

L'objectif de ce premier article est d'examiner la faisabilité de modèles thermodynamiques simples non itératifs comme le modèle de Langmuir multicomposante (ELM Extended Langmuir model) et le modèle de Doong-Yang (DYM) pour prédire les isothermes d'adsorption des mélanges de gaz représentatif de gaz naturel et de biogaz sur le charbon actif MAXSORB et sur un composé métallo-organiques (MOF) : le Cu-BTC. Afin de bien représenter les différentes compositions de gaz naturel et de biogaz, différents mélanges de méthane, de dioxyde de carbone et d'azote ont été utilisés. Le modèle ELM, qui est une extension du modèle de Langmuir d'adsorption pour un seul composant, suppose que la surface est énergiquement homogène, que l'interaction adsorbat-adsorbat est nulle et que la disponibilité des sites d'adsorption est la même pour toutes les espèces adsorbées. Le modèle de DYM est aussi un modèle empirique d'adsorption à plusieurs composantes basé sur le concept de volume poreux disponible. L'ELM

et le DYM sont des modèles simples à implémenter. Ils utilisent des paramètres obtenus à partir de lissages d'isothermes de gaz purs pour prédire les quantités adsorbées de chaque composante pour les mélanges gazeux.

Le ELM utilise à cette fin les paramètres suivants : les coefficients d'affinité et la quantité adsorbée à saturation pour chacune des composantes. Et pour le DYM, il utilise la pression partielle de gaz, la pression de saturation, le volume microporeux, l'énergie caractéristique d'adsorption et le paramètre d'hétérogénéité du pore. Ces modèles sont déjà validés par comparaison expérimentale pour différents mélanges et plusieurs adsorbants microporeux (Doong et Yang 1988, Hamon, Llewellyn *et al.* 2009, Hamon, Jolimaître *et al.* 2010).

Notre approche consiste à mesurer les isothermes de gaz purs d'adsorption de CH₄, CO₂ et N₂ sur le MAXSORB et le Cu-BTC. Les isothermes expérimentales sont utilisées afin de trouver les valeurs des paramètres pour chaque modèle d'adsorption. Les valeurs des paramètres ont été déterminées par lissage des isothermes d'adsorption des gaz purs sur les modèles de Langmuir et de Dubinin-Ashtakhov pour chaque composante des mélanges sur chaque adsorbant. Les modèles d'ELM et de DYM ainsi paramétrés sont utilisés afin de prédire les isothermes d'adsorption de mélanges binaires (CH₄ et CO₂) et ternaires (CH₄, CO₂ et N₂) de composition représentative de biogaz.

Afin de valider les prévisions des modèles, nous comparons nos résultats avec les données expérimentales d'isothermes d'adsorption de mélanges gazeux sur le charbon actif Norit R1 Extra et le Cu-BTC (Dreisbach, Staudt *et al.* 1999, Hamon, Llewellyn *et al.* 2009, Hamon, Jolimaître *et al.* 2010).

Afin d'examiner les différences entre les propriétés d'adsorption mesurées expérimentalement par Dreisbach *et al.* et Hamon *et al.* et les valeurs obtenues à partir de la prédiction de nos modèles, nous avons mis en échelle les valeurs expérimentales à l'aide des ratios de surface spécifique BET. Suite à cela, nous avons évalué la performance de ces adsorbants pour des applications telles que le PSA en analysant la sélectivité du CO₂ par rapport au CH₄ et le facteur de charge delta (delta loading factor).



Multicomponent adsorption of biogas compositions containing CO₂, CH₄ and N₂ on Maxsorb and Cu-BTC using extended Langmuir and Doong–Yang models

Luis Fernando Gomez¹ · Renju Zacharia¹ · Pierre Bénard¹ · Richard Chahine¹

Received: 25 March 2015 / Revised: 22 June 2015 / Accepted: 24 June 2015
© Springer Science+Business Media New York 2015

Abstract Upgrading raw biogas and landfill gas to methane purity >98 % is a vital prerequisite for the utilization of biogas for compressed natural gas pipeline applications. Pressure swing adsorption (PSA) is an industrial separation technology widely used for the separation and purification of methane rich streams from raw biogas and landfill gas. Current PSA technologies make use of differential adsorption of gases on traditional adsorbents, such as zeolites, activated alumina and molecular sieves. In order to evaluate the potential of new adsorbent materials, such as metal–organic frameworks (MOFs) for PSA applications, and for PSA process development, thermodynamic equilibrium adsorption isotherms data of the pure components and mixtures and their adsorption isosteric heats are required. In this work we use extended Langmuir (ELM) model and Doong–Yang multi-component (DYM) adsorption model to predict the isotherms of biogas compositions containing binary and ternary mixtures of CO₂, CH₄ and N₂ on activated carbon Maxsorb and metal–organic framework Cu-BTC. The model parameters required for predicting the mixture adsorption isotherms using the ELM and DYM are obtained, respectively from the single-site Langmuir and Dubinin–Astakhov non-linear regression of pure gas isotherms experimentally measured at 298 K and over a pressure range of 0–5 MPa. Predicted data are compared with the experimental binary and ternary mixture adsorption isotherms on Norit R1 extra and Cu-BTC available in the literature. Selectivity and thermodynamic

delta-loading of equimolar mixtures of CH₄ and CO₂ on Cu-BTC and Maxsorb are determined from the predicted mixture isotherms and are compared with that of a traditional PSA adsorbent, zeolite 13X.

Keywords Adsorption · Multi-component · MOF · Separation · Activated carbon · Model · Experiment

1 Introduction

Combustion of natural gas produces lesser amount of carbon dioxide and other pollutants than that produced by the combustion of coal or crude oil. Therefore, its use is a potential pathway to reduce CO₂ emissions, particularly in the transportation sector. As newer sources of natural gas are being discovered, the natural gas market is predicted to expand to up to 65 % in 2035 (Grande et al. 2013). Methane (CH₄) is the key and the most commercially valuable content in the natural gas; raw natural gas contains 85–95 % of methane on molar basis. Remaining components in raw natural gas are carbon dioxide (5–15 %), nitrogen and traces of heavier hydrocarbons. Biogas which is a gas mixture produced by anaerobic decomposition of organic wastes represents an important and completely renewable source of natural gas. Biogas, however, has much lower methane content than raw natural gas, typically 50–75 %. Depending on the source of production (Esteves et al. 2008), it also contains impurities, such as moisture, hydrogen sulphide, siloxanes and volatile organic compounds. In order for biogas to be used as a transportation fuel, these impurities in the raw biogas have to be removed by upgrading biogas to >95 % methane. H₂S in the raw biogas causes corrosion of pipeline infrastructure, while CO₂ and other components reduce biogas' heating

Renju Zacharia
renju.zacharia@uqtr.ca

¹ Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, QC G9A 5H7, Canada

value and may cause harmful emissions. National and international regulatory bodies stipulate that the upgraded biogas for transportation applications shall not contain more than 2 % CO₂ and 4.6 ppm of H₂S.

Pressure swing adsorption is a leading separation technology used for removing CO₂ from natural gas/biogas that has been pretreated to eliminate H₂S (Ruthven 1984). Selection of adsorbents is one of the most complex processes in the optimization of PSA. Commercial PSA units use traditional adsorbents, such as carbon molecular sieves, zeolites, titanosilicates and aluminosilicates to remove CO₂ from natural gas/biogas. Metal-organic frameworks (MOFs), a relatively new family of adsorbent materials that has exceptionally high surface area tunable permanent microporosity and adsorb larger quantities of CO₂ compared to traditional adsorbents used in PSA. Therefore, they are considered as potential new candidate materials for pressure swing adsorption purification of biogas/natural gas (Hamon et al. 2010; Schell et al. 2012). In addition to their exceptional surface and pore characteristics, some MOFs also exhibit flexible framework topology, which make them suitable for size-adaptive separation applications. Unlike many classical adsorbents, MOFs can be designed with a wide variety of functional group side-chains to tune their selectivity to certain impurities in the raw biogas/natural gas.

Pure and mixture gas isotherms of CH₄, CO₂ and N₂ on MOFs are considered as a group of fundamental data set required to screen MOFs for PSA separation processes (Weigang et al. 2013). These data are also crucial for dynamic breakthrough modeling of mixtures during PSA applications. Examining the shape of pure gas adsorption isotherms is a preliminary approach to screen an adsorbent for PSA process. For instance, adsorbent regeneration is found to be more power consuming for adsorbents with steeper isotherms; so those with this property are not considered for PSA processes. A great deal of pure gas isotherm of methane, carbon dioxide and nitrogen on MOFs are routinely measured using volumetric or gravimetric experiments and are available in the literature. Measured multicomponent gas mixture isotherms on MOFs on the other hand are extremely rare because of the experimental complexity (Dreisbach et al. 1999; Hamon et al. 2009, 2010; Chowdhury et al. 2012; Schell et al. 2012; Casas et al. 2012). Due to the limited availability of experimental multicomponent mixture data, several studies have used multicomponent adsorption models to predict the gas mixture isotherms. Examples of these models include, extended Langmuir model (ELM), ideal adsorption solution theory (IAST), the vacancy solution theory (VST), the statistical thermodynamic model and the Polanyi potential theory. Bárcia et al. (2012) used extended dual-site Langmuir model to describe xylene isomer co-adsorption on MOF, Zn(BDC)(Dabco)_{0.5}. Bae et al. (2008)

used IAST to model binary adsorption isotherms of CH₄ and CO₂ on MOF (Zn₂(NDC)₂(DPNI). Multicomponent potential theory of adsorption (MPTA) is yet another thermodynamic model that can be used to predict adsorption isotherms of multicomponent gas mixtures. Dundar et al. 2014a, b have used MPTA to model the adsorption isotherms of mixtures CH₄ and CO₂ on MOF-5. Like IAST, MPTA describes multicomponent adsorption in terms of the pure gas isotherm data (Dundar et al. 2014a, b). Nevertheless, these methods use cumbersome iterative routines with significant CPU times to calculate adsorption thermodynamic properties. Their implementation may also require dependencies on multiple software platforms. Large calculations times are less desirable as they further cause poor divergence of dynamic mixture breakthrough modeling (Hamon et al. 2010).

The objective of the work presented here is to examine the feasibility of simple non-iterative thermodynamic models: Extended Langmuir (EL) and Doong–Yang (DY) models for predicting adsorption isotherms of natural gas and biogas on activated carbon Maxsorb and metal-organic framework, Cu-BTC. In order to represent the compositions of natural and biogas, here we use multicomponent gas mixtures of methane, carbon dioxide and nitrogen. Extended Langmuir adsorption theory is an extension of the original single-site Langmuir adsorption model which assumes molecules are adsorbed at a fixed number of well-defined localized sites, each of which can hold one adsorbate species. The model also assumes that all sites are energetically equivalent and there is no interaction between molecules adsorbed on neighboring sites. The ELM suffers from the lack of thermodynamic consistency, if the saturated amount adsorbed in the pure-component isotherm is not same for all components involved. For physisorption of molecules having widely different molecular diameter, this assumption is unrealistic (Ruthven 1984). The molecular diameters of methane and carbon dioxide considered here in our work, however, are not significantly different. For instance, the molecular diameter of CO₂ is only ~17 % larger than that of methane (Halliburton 2007). Comparison of the molecular diameters of these gases suggests access to similar micropores and surfaces of the porous adsorbent. The use of different values of maximum adsorbed amounts for each component is permissible, although the equations cannot be expected to be valid over the entire concentration range, an extrapolation on such a basis must be made with caution (Ruthven 1984). The application of ELM to fit the experimental binary gas mixture adsorption data of carbon dioxide and methane on coal has shown to yield good results (Harpalani and Pariti 1993).

Doong and Yang model (DYM) is an empirical multicomponent adsorption model based on the concept of maximum available pore volume. The DYM is based on

the Dubinin–Astakhov model (D–A) which is a generalization of the Dubinin–Radushkevich (D–R) model. The D–A model is based on the theory of micropore volume filling which postulates that adsorption in microporous adsorbent proceeds by filling of the micropore volume and not by the formation of successive surface layers as it is assumed in the Langmuirian models. The D–A model assumes for mixed adsorbates that no inter-species lateral interactions exist. The introduction of a new parameter in the D–A equation, the exponent n called the pore heterogeneity parameter allows accounting for the surface heterogeneity of microporous adsorbents such as those with wider pore size distribution. The value of n explicitly reflects the width of energy distribution, which relates to the pore size distribution in a complicated manner. In general, n higher than two correspond to adsorbents with highly homogenous and small micropores, while n lower than two correspond to adsorbents with the heterogeneous micropores. The DYM model also has some limitations, for example the model is best suited for the highly non-ideal systems, even though the model can be used in order to predict the adsorption of the nearly ideal mixture with acceptable accuracy (Bai and Yang 2005). At lower pressures D–A model does not comply with the Henry's law and hence is thermodynamically inconsistent in this regime (Dundar et al. 2014a, b). Additionally, if the partial pressure of one of the components approaches its saturation pressure and the limiting adsorption volume of the one component is smaller than that of the other, the calculated volume of adsorbed components can be negative. In this case, the problem can be circumvented, as suggested by the authors (Doong and Yang 1988), by using the average limiting volume (V_0) and recalculating the values of RT/ϵ , where ϵ is the characteristic energy of adsorption and n the pore heterogeneity parameter, by fitting the single-gas data. Both the ELM and DYM are simple in their implementation in a sense that they use the fitted parameters from corresponding pure gas isotherms: a set of affinity coefficients for each component and the maximum adsorbed amount of component for ELM and gas partial pressure, saturation pressure, micropore volume, the characteristic energy and pore heterogeneity parameter for DYM, in order predict the adsorbed amounts of every component in the gas mixture. In the past, these models have been shown to yield good predictions of the adsorption process for different mixtures on a wide range of microporous sorbents (Doong and Yang 1988; Hamon et al. 2009; Hamon et al. 2010).

Our approach is to measure the pure gas adsorption isotherms of CH_4 , CO_2 and N_2 on Maxsorb and Cu-BTC. The measured isotherms are fitted using single component Langmuir model and D–A model to obtain the fit parameters. The fit parameters from the single component

isotherms are then used in ELM and DYM to predict the multicomponent adsorption isotherms of representative biogas mixtures with binary (CH_4 and CO_2) and ternary (CH_4 , CO_2 and N_2) compositions. To validate our predictions, we compare our results with the experimental mixed gas isotherm data on activated carbon Norit R1 Extra and Cu-BTC reported elsewhere (Dreisbach et al. 1999; Hamon et al. 2009, 2010). To accommodate the differences in the adsorptive properties while comparing the predicted mixture isotherms and those measured experimentally (Dreisbach et al. and Hamon et al.) we scaled our data using the ratios of BET specific surface area. We then evaluate the performance of these adsorbents as potential candidates for PSA by analyzing the CO_2/CH_4 selectivity and the thermodynamic delta loading factor from the predicted mixture isotherms.

2 Adsorption models

Absolute adsorption of a gas mixture is described in the extended Langmuir model using Eq. 1.

$$n_i = n_{i,\text{sat}} \frac{b_i y_i}{1/p + \sum b_j y_j}, \quad (1)$$

where, b_i , $n_{i,\text{sat}}$, y_i , n_i and p arise the affinity coefficient (isotherm equilibrium constant), the maximum adsorbed amount of component i , mole fraction of component i in the gas phase, the absolute adsorbed phase concentration of component i and the pressure, respectively (Myers and Prausnitz 1965; Yang 1997). Parameters b_i and $n_{i,\text{sat}}$ of i th component are obtained by non-linear regression of corresponding pure gas isotherm measured at similar temperature using the conventional single site Langmuir model, Eq. 2.

$$n_a = n_{\text{sat}} \frac{bp}{1 + bp}, \quad (2)$$

where, b , n_{sat} and n_a are the affinity coefficient (isotherm equilibrium constant), the maximum adsorbed amount of component and the absolute adsorbed phase concentration of the gas, respectively.

In the Doong–Yang model, the adsorption of a multicomponent mixture is described using an equivalent limiting pore volume of the adsorbent material, where the volumetric amount of adsorbate for each component V_i is:

$$V_i = \left(V_{0i} - \sum V_{j \neq i} \right) \exp \left[- \left(\frac{RT}{\epsilon_i} \ln \frac{P_{0i}}{P_i} \right)^n \right], \quad (3)$$

where, the maximum available micropore volume of the i th component is expressed as a reduced limiting micropore volume (Doong and Yang 1988; Rege et al. 2001). In Eq. 3

V_i is the adsorption volume of species i , V_{0i} is the limiting micropore volume of component i , $\Sigma V_{j \neq i}$ is the sum of the micropore volume of all other components except i , R is the ideal gas constant, T is the temperature, ε_i is the characteristic energy of adsorption of component i , P_{si} is the vapor pressure, P_i is the partial pressure and n_i is the pore heterogeneity parameter of component i . The parameters ε_i and n_i are obtained by fitting pure gas isotherms using the Dubinin–Astakhov model:

$$n_a = n_{\max} \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P_s}{P} \right)^n \right], \quad (4)$$

where, n_a is the absolute adsorption (Dundar et al. 2014a, b). The vapor pressure P_s is calculated using the reduced Kirchhoff equation for subcritical adsorption ($T < T_c$), while P_s is extrapolated to obtain the saturation pressure when the gas is at supercritical conditions (Doong and Yang 1988). The pore heterogeneity parameter n typically has values between 1 and 5 depending on materials, but it can be as large as nine (Doong and Yang 1988; Dundar et al. 2014a, b). We used a constant n for each component as suggested by Doong and Yang (1988). Note that in Eqs. 3 and 4, the adsorption is represented using *molar-based* and *volume-based* units, respectively. To interconvert the experimental isotherms between molar and volume units, we used correlations 5a–d (Rege et al. 2001):

$$V = n_a \times V_a, \quad (5a)$$

$$V_a = V_{l,ndp} \quad T < T_{ndp}, \quad (5b)$$

$$V_a = V_c - (V_c - V_{l,ndp}) \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_{ndp}} \right) \quad T_{ndp} \leq T < T_c, \quad (5c)$$

$$V_a = V_c T_r^{0.6} \quad T < T_c, \quad (5d)$$

where, V is the volumetric adsorbed amount, n_a is the molar adsorbed amount, V_a is the adsorbate molar volume, $V_{l,ndp}$ is the molar volume of the saturated liquid at its normal boiling point (ndp), V_c is the molar volume at its critical temperature, T_c ; $V_c = RT_c/(8P_c)$, P_c is the critical pressure, T_r is the reduced temperature and T is the temperature (Doong and Yang 1988). For binary mixture adsorption, Eq. 3 can be written as:

$$V_1 = (V_{01} - V_2) \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_1} \ln \frac{P_{s1}}{P_1} \right)^{n_1} \right], \quad (6)$$

and

$$V_2 = (V_{02} - V_1) \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_2} \ln \frac{P_{s2}}{P_2} \right)^{n_2} \right]. \quad (7)$$

System of linear Eqs. 6 and 7 can be solved by rearranging to give the volumetric amount of adsorbate for each component V_1 and V_2 :

$$V_1 = \frac{A_1 (V_{01} - V_{02} A_2)}{1 - A_1 A_2}, \quad (8)$$

$$V_2 = \frac{A_2 (V_{02} - V_{01} A_1)}{1 - A_1 A_2}, \quad (9)$$

where, A_1 and A_2 are constants obtained from the parameters of pure gas isotherms.

$$A_i = \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_i} \ln \frac{P_{si}}{P_i} \right)^{n_i} \right]. \quad (10)$$

Finally adsorbed amounts given in volumetric units are converted into molar units using Eq. 5a–d (Doong and Yang 1988). Basically, the DYM method can be generalized to n number of components and can be solved without any iteration, which implies faster calculations especially when implemented in numerical simulations of dynamic breakthrough (Hamon et al. 2010; Dundar et al. 2014a, b).

3 Experimental

The surface and porous characterization of Maxsorb and Cu-BTC were performed by nitrogen adsorption and desorption at 77 K and pressures up to 1 bar in a Micromeritics ASAP 2020 analyzer. The pore textural properties including specific Langmuir and BET surface area, pore volume and pore size distribution were obtained by analyzing the nitrogen adsorption and desorption isotherms with the built-in software of ASAP 2020. The adsorbent samples were degassed *ex situ* at 373 K for 24 h to remove the guest molecules from the samples before the nitrogen adsorption measurements.

Measurements of adsorption isotherms of CO₂, CH₄ and N₂ were performed in a Sievert volumetric device that is capable of measuring isotherms in pressure range of 0.1–25 MPa and a temperature range of 77 K–room temperature. Pressure and temperature were measured using a high precision quartz digital pressure transducer (ParoScientific Model 710, accuracy = 0.004 MPa at Full Scale) and Guildline 9540 platinum resistance digital thermometer (uncertainty = ± 0.5 °C), respectively. Pure components gas densities were obtained from the NIST REFPROP 9.1 Standard thermodynamic reference database (Lemmon and Huber 2013). Ultra high pure gases with purity better than 99.999 % were used for all experiment. Exposure of samples to impurities was minimized by carrying out sample handling and transfer strictly under inert

atmosphere inside a dry-argon filled glove box workstation. Maximum uncertainty in the excess storage capacity is around $\pm 3\%$ of its value measured at each state point. Due to cumulative nature of error in volumetric method, the uncertainty of the n^{th} point of the isotherms is higher than that of the $n-1$ th point.

To interconvert the excess adsorption measured experimentally and the absolute adsorption predicted in the thermodynamic models, we assume that the density of the adsorbed phase is equal to the density of pure liquid at saturated or boiling point at ambient pressure, ρ_{sat} . The difference between surface excess and absolute amounts adsorbed is proportional to the volume of the adsorbed phase (Grande et al. 2013):

$$n_a = \frac{n_e}{1 - \frac{\rho_{\text{gas}}}{\rho_{\text{sat}}}} \quad (11)$$

where, ρ_{gas} is the gas density at the temperature and pressure of the mixture, and ρ_{sat} is the density of pure liquid at saturated or boiling point at ambient pressure. This equation is derived by assuming that the density of the adsorbed phase is equal to the density of pure liquid at saturated or boiling point at ambient pressure, ρ_{sat} and remains constant irrespective of the pressure. This assumption is not totally drastic as shown by several numerical and analytical models. For e.g., Bae and Bhatia (2006), has shown that the density of the adsorbed phase reaches that of liquid or solid density depending on the pore geometry, bulk gas pressure and temperature. Dundar et al. (2014a, b) likewise observed denser phases of hydrogen closer to the surface from their modeling. Also, reliable values of adsorption isosteric heats are derived by applying the Clausius Clapeyron relation to the absolute adsorption derived from the above equation (Hirscher et al. 2010). Although under specific conditions, such as at higher pressures and small pores, the saturation density varies with the density (Mosher et al. 2013)

4 Results and discussion

Single-site Langmuir isotherm parameters and D-A model parameters are obtained by fitting the respective models to experimentally measured pure gas isotherms. These parameters will form the basis for the implementation of ELM and DYM for predicting the gas mixture isotherms. In order to compare the quality of fit, we use the *root mean square residual* (RMSR) as explained by Dundar et al. (2014a, b). The technique is a *reduced Chi square* statistic, normalized by the weighted squares of errors between the measured isotherm data and curve-fit results, through the so-called *Chi square* criterion. RMSR is given by:

$$\text{RMSR} = \sqrt{X_{\text{red}}^2} = \sqrt{\frac{\text{RSS}}{\text{DOF}}} = \sqrt{\frac{1}{w-r} \sum_{i=1}^w (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (12)$$

where X_{red}^2 , RSS, y_i , \hat{y}_i are *reduced Chi squared* value, residual sum of squares, experimental data values best fit data values, respectively and i is the sub index for each point of values. DOF is the number of degrees of freedom, given by $\text{DOF} = w - r$, where w and r are the number of data points and the number of fitted parameters. Non-linear fitting was carried out using the Levenberg-Marquand algorithm. Mathematical details of this technique can be found in Dundar et al. (2014a, b).

4.1 Pure gas adsorption

4.1.1 Maxsorb

Figure 1 shows the single component absolute adsorption isotherms of N_2 , CO_2 and CH_4 measured at 298 K over the pressure range 0–5 MPa. Broken lines represent the pure gas isotherms fitted using the single-site Langmuir model

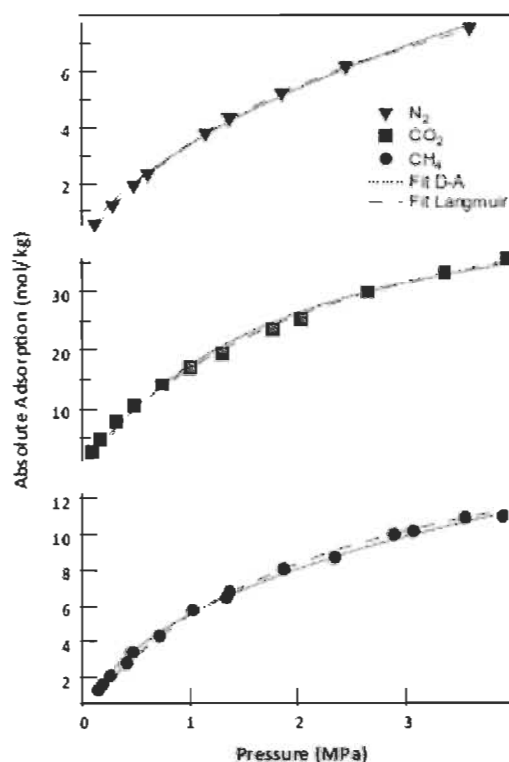


Fig. 1 Pure gas absolute adsorption isotherm of N_2 , CO_2 and CH_4 on Maxsorb at 298 K

and D-A model. We performed the regression of pure gas isotherms data with the D-A model by keeping all parameters except the saturation pressure as free variables. Dubinin's theory which is based on the concept of temperature invariance of the characteristic equation of adsorption normally allows the determination of the model parameters with one isotherm only (Dubinin 1955; Dubinin and Astakhov 1971; Richard et al. 2009). The saturation pressure P_s is calculated using the reduced Kirchhoff equation (Reich et al. 1980; Doong and Yang 1988) or with the concept of pseudo-saturation pressure (Amankwah and Schwarz 1995) depending on the sub- or supercritical conditions of the mixture.

We note that our measurements are in good agreement with experimental data reported elsewhere (Dreisbach et al. 1999). Although visually, both models fit the experimental data very well, comparison of RMSR uncertainties in Table 1 indicates that D-A model provides a better representation of the experimental data than the Langmuir model. In Table 2, BET specific surface areas of Maxsorb and Cu-BTC are compared with those of Norit R1 and Cu-BTC reported by Hamon et al.

In Fig. 2, we compare the nitrogen adsorption isotherms of Maxsorb and Norit R1. Isotherm of Norit R1 is scaled by factor 1.95. Overall very good agreement is observed between the scaled isotherm of Norit R1 and Maxsorb.

4.1.2 Cu-BTC

Pure gas isotherms of CO_2 and CH_4 on Cu-BTC as well as the model fits are presented in the Fig. 3. Note that Hamon et al. reports two BET specific surface area for Cu-BTC; $2211 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ evaluated for relative pressure (P/P_0) range of 1×10^{-5} to 5×10^{-5} and $1715 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ evaluated at relative pressure range greater than 1.5×10^{-4} . The authors attributed $2211 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ to filling of monolayer in the octahedral side pockets and main channels of Cu-BTC, while $1715 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ is attributed to the formation of second

monolayer in the main channels when the octahedral side pockets were already filled (Hamon et al. 2010). We used the latter BET specific surface area for estimating the BET area ratio because BET surface areas are consistent when estimated in larger relative pressure ranges, typically $0.01 \leq P/P_0 \leq 0.1$. Like in the case of Maxsorb, better RMSR reflects higher accuracy of D-A model to fit the isotherms of Cu-BTC.

In Fig. 4, we compare the methane and carbon dioxide adsorption isotherms of Cu-BTC reported by Hamon et al. and those measured in this work. Hamon et al.'s isotherms are scaled by factor 1.1. Overall very good agreement is found between the scaled isotherm of both materials.

Table 3 lists the regression parameters for pure gas adsorption isotherms of CO_2 and CH_4 on Cu-BTC using the Langmuir and D-A models.

4.2 Binary gas adsorption

The composition of gas mixtures studied here are selected to represent the raw natural gas and biogas compositions reported by Severn Wye Energy Agency (Severn Wye Energy Agency 2012), which are reproduced in the Table 4. As explained earlier, pure gas isotherm parameters were used in the conjunction with ELM and DYM to predict the isotherms of gas mixtures. The predicted isotherms are subsequently scaled using the BET specific surface areas which are compared with the reported binary isotherms with similar gas compositions on Norit R1 and Cu-BTC. In Fig. 5, binary adsorption isotherms of CH_4/CO_2 mixtures on Maxsorb predicted using the models is compared with the experimental data measured for the similar mixtures on Norit R1 Extra. measured isotherms on Norit R1 Extra from Dreisbach et al. is scaled using the BET specific surface area ratio given in the Table 2. Note that the Dreisbach's adsorption isotherms are presented as a mean molar fraction of each component.

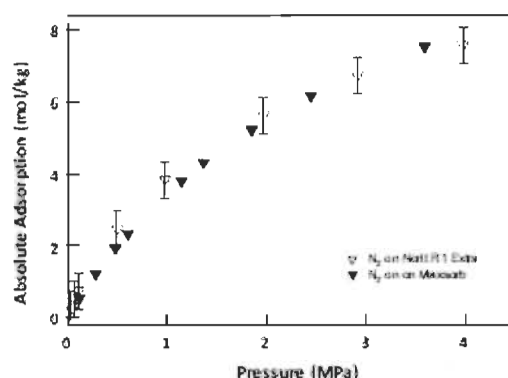
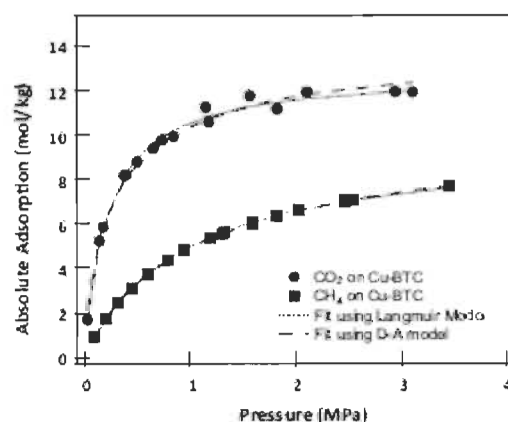
As expected from previous analysis of pure gas isotherms (Otowa et al. 1993; Sheikh et al. 1996), CO_2 is the most adsorbed component in the mixture, except in the case of 5 % CO_2 –95 % CH_4 mixture. Both models predict the experimental data with a reasonable accuracy. Although a qualitative agreement is found in terms of the relative capacities for CH_4 and CO_2 , as well as the general trend of the isotherms, the quantitative accuracy is limited for both models' predictions which could be attributed to the differences in adsorption characteristics, such as pore size distribution (PSD) of the Norit and Maxsorb. Activated carbon Norit R1 Extra has a narrow PSD that peaks between 5 and 6 \AA while Maxsorb exhibits wider PSD with two prominent pore diameters: 12 and 20 \AA (Thu et al. 2014). Scaling of isotherms using the ratios of BET specific surface area is probably not adequate to quantitatively predict the mixture adsorption isotherms over the pressure ranges considered here.

Table 1 D-A and Langmuir model parameters for the adsorption of pure gases on Maxsorb

Model	Parameter	CH_4	CO_2	N_2
D-A model	n_{max} (mol/kg)	17.72	41.87	16.54
	ε (J/mol)	7968	4912	8793
	P_s (MPa)	32.68	6.3	84.5
	n_s	1.87	1.27	2.032
	χ^2	0.2792	0.4635	0.0049
	RMSR	0.13	0.23	0.03
Langmuir model	n_{sat} (mol/kg)	17.91	55.7	13.7
	b_1 (1/MPa)	0.443	0.442	0.34
	χ^2	0.8445	5.6671	0.0067
	RMSR	0.22	0.72	0.03

Table 2 BET specific surface areas of Maxsorb and Cu-BTC

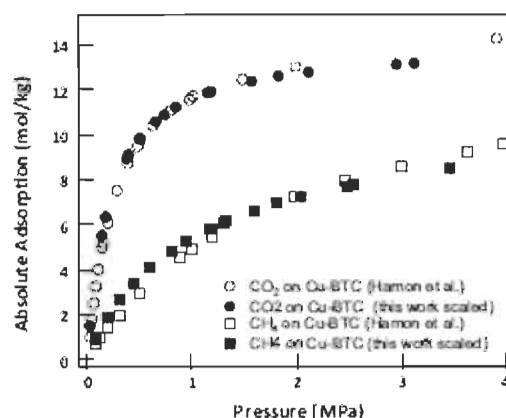
Adsorbents	BET Specific surface area (m^2/g)	Ratio of BET SSA
Maxsorb	2750	Maxsorb/Norit R1 extra = 1.95
Norit R1	1407	
Cu-BTC (this work)	1554	Hamon et al./this work = 1.10
Cu-BTC (Hamon et al.)	1715	

**Fig. 2** Comparison of nitrogen adsorption isotherm between on Maxsorb and scaled data of Norit R1 Extra (Refer to Table 2)**Fig. 3** Absolute adsorbed amounts of pure CO_2 and CH_4 at 303 K

4.2.1 Cu-BTC

In Fig. 6, experimental binary isotherms of equimolar CH_4 - CO_2 mixture on Cu-BTC from Hamon et al. is compared with DY and Extended Langmuir model predictions.

As seen from Fig. 6 for Cu-BTC, our predictions using both models agree with the experimental data of Hamon et al. mostly within the reported experimental errors. As we

**Fig. 4** Comparison of CO_2 and CH_4 pure gas isotherms on Cu-BTC with those measured by Hamon et al. Isotherms measured in our experiments are scaled with BET factor 1.10 (Refer Table 2)**Table 3** D-A and Langmuir model parameters for the adsorption of pure gases on Cu-BTC

Model	Parameter	CH_4	CO_2
D-A model	n_{max} (mol/kg)	10.01	12.26
	z (J/mol)	9924	10040
	P_s (MPa)	32.68	6.3
	n	2.33	2.33
	χ^2	0.0343	0.7855
	RMSR	0.053	0.26
Langmuir model	n_{sat} (mol/kg)	9.76	12.81
	b_1 (1/MPa)	104	4.64
	χ^2	0.06002	1.06086
	RMSR	0.065	0.28

are comparing similar materials, the agreement for Cu-BTC is much better than that for the activated carbon. Note that slight difference between the fits and the experimental data may arise from the differences in the surface properties of MOFs stemming from preparation and activation procedures. Both models slightly underestimate the CO_2 adsorption at high pressure, and overestimate the CH_4

Table 4 Biogas and landfill gas composition by vol. %

Component	Biogas	Landfill gas
Methane	60–70	35–65
Carbon dioxide	30–40	15–50
Nitrogen	up to 1	5–40

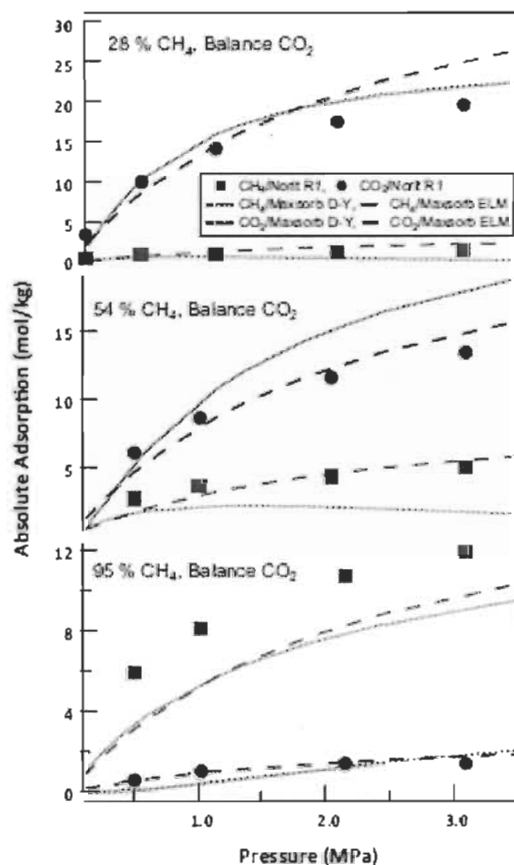


Fig. 5 Binary adsorption isotherms of CH_4 - CO_2 mixtures on Maxsorb predicted using Extended Langmuir Model and Doong-Yang Model. The isotherms are compared with the binary adsorption isotherms of same compositions on Norit R1 Extra. Isotherms measured using Norit R1 is scaled using the BET specific surface area ratio given in the Table 2

adsorption. The calculated RMSR error values between the experimental and models are 18 and 21 %, respectively for ELM and DYM. These errors are within the margin of errors reported by Doong and Yang (1988).

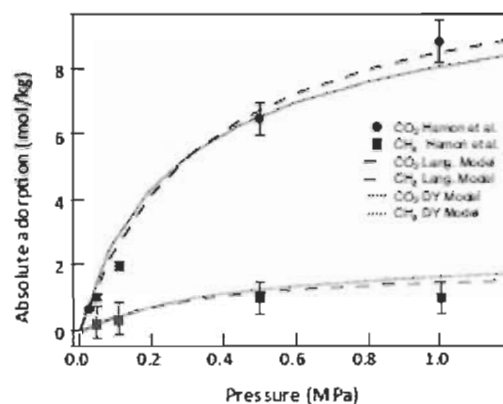


Fig. 6 Co-adsorption isotherm of equimolar mixture of CO_2 and CH_4 on Cu-BTC at 303 K. Predicted data is scaled with BET SSA ratio

4.2.2 Adsorbent selectivity analysis

We analyze the selectivity of Cu-BTC and Maxsorb to preferentially adsorb CO_2 from an equimolar mixture with the CH_4 . For Maxsorb, the gas mixture used is 54 % CH_4 -46 % CO_2 , which is the closest to the equimolar among the compositions considered in this study. The selectivity of i th component in a mixture of i and j is defined as:

$$S_{ij} = \frac{n_{\text{sat},i}/y_i}{n_{\text{sat},j}/y_j} \quad (13)$$

For ELM, the selectivity equation is:

$$S = \frac{b_{\text{CO}_2} n_{\text{sat},\text{CO}_2}}{b_{\text{CH}_4} n_{\text{sat},\text{CH}_4}} \quad (14)$$

which is constant at 298 K. Figure 7 gives the selectivity of Maxsorb and Cu-BTC to CO_2 at 298 K over the pressure range 0–3 MPa. The required parameters in Eq. (3) are

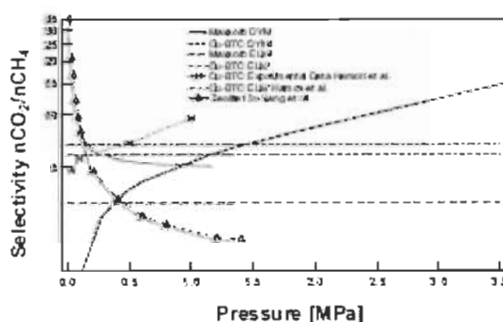


Fig. 7 Selectivity of Maxsorb and Cu-BTC towards CO_2 at 298 K. For comparison, we also included experimental Cu-BTC selectivity reported by Hamon et al. and that of Zeolite 13X

obtained from the mixture gas adsorption parameters of DYM.

CO₂ isotherm on Maxsorb has a quasi-linear shape and has good adsorption capacity (three times as high as CH₄ adsorption capacity). In Fig. 7, Maxsorb also shows relatively better selectivity than Cu-BTC above 1 MPa. For the pressures below 1 MPa, the selectivity on Maxsorb obtained using the DYM is within the range of that obtained using ELM. However, the predicted selectivity of Maxsorb is not consistent with the experimental selectivity of Norit R1 Extra reported by Dreisbach et al. (1999). We attribute the differences between the selectivities above 1 MPa predicted using the models and experimentally reported ones to the difference in types of carbons used in our model. Maxsorb has a CO₂ adsorption capacity that is 3.5 time higher than that of Norit. In addition, these solid exhibit different pore size distributions. These differences cause a large discrepancy when parameters from one adsorbent are used to fit the isotherms of the other. For Cu-BTC samples, we can see that the model predicts the isotherm and selectivity with reasonable agreement. Then the selectivity of gases derived using the DYM is valid as long as the adsorbents have similar surface characteristics. Traditional PSA adsorbent, such as zeolite 13X on the other hand has higher selectivity (Fig. 7) (Cavenati et al. 2004; Liang et al. 2009) than Maxsorb or Cu-BTC. However, because of the nonlinearity of the isotherm, the power consumption of the regeneration process is very high (Cavenati et al. 2008). Also, the heat of adsorption for CO₂ on Maxsorb activated carbon (Himeno et al. 2005; Chowdhury et al. 2012) is lower (~ 20 kJ/mol) than that on zeolite 13X (>40 kJ/mol) (Cavenati et al. 2004). Cu-BTC, has adsorption heats comparable to that on Maxsorb (27–30 kJ/mol (Liang et al. 2009; Follivi 2015), but its higher selectivity towards CO₂ is limited to the lower pressure region of <1 MPa (Fig. 7).

4.2.3 Thermodynamic delta loading

Thermodynamic delta loading or cycling working capacity is a correlation that conveniently represents the adsorbent capacity at cyclic adsorption-desorption conditions. Due to cyclic nature of PSA operations, thermodynamic delta loading is considered as an important selection criterion of adsorbents for PSA applications (Cavenati et al. 2006; Hamon et al. 2010; Schell et al. 2012). The calculated thermodynamic delta loading between adsorption at 1 and 0.1 MPa, which respectively correspond to the production and regeneration steps of PSA process for Cu-BTC and Maxsorb are 5.8 and 9.4 mol/kg. According to the thermodynamic delta loading and selectivity analysis of equimolar CO₂/CH₄ mixture adsorption on Maxsorb and Cu-BTC, for a range of pressure up to 1 MPa, Cu-BTC

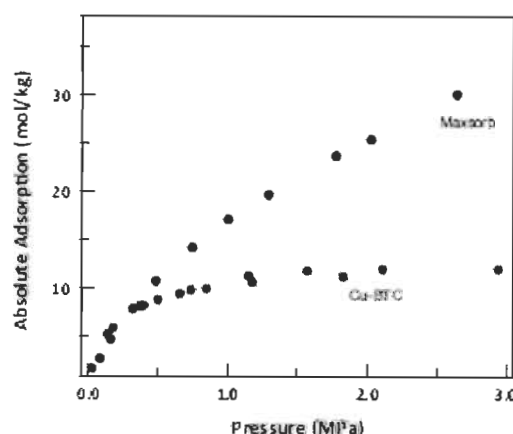


Fig. 8 Comparison of CO₂ adsorption on Maxsorb and Cu-BTC

shows better selectivity for CO₂ than Maxsorb for the separation of binary mixtures. For higher pressures (>1 MPa) the selectivity of Maxsorb increases drastically while that of Cu-BTC remains constant. Note that both adsorbents also have very high adsorption capacity for CO₂ (5–30 mol/kg) at room temperature (Fig. 8). Therefore, both these adsorbents are suitable for separation of CO₂ in biogas/landfill gas upgrading. The use of these adsorbents could result in reduced power consumption, and also reduction in volumetric foot print of PSA system due to their significant adsorption capacity as compared to traditional materials like zeolite 13X.

4.3 Ternary gas mixture adsorption

For ternary gas mixture adsorption predictions, we considered two representative natural gas compositions: 53 % CH₄, 36 % CO₂, 11 % N₂ and 72 % CH₄, 12 % CO₂, 16 % N₂ adsorbed on Maxsorb. These compositions are typical to raw natural gas and biogas (Ravi et al. 2007; Severn Wye Energy Agency 2012). As explained in the case of binary mixtures we use the experimental ternary mixture isotherms on Norit R1 reported by Dreisbach et al. to compare our model predictions. Also, the isotherms are scaled with the ratio of the BET surface areas of the pure gases, like in the case of binary isotherms. Figures 9 and 10 compare the experimental data with model predictions for the above two compositions. Both models reproduce experimental data relatively well for ternary mixtures, more so than for binary mixtures. The RMSR deviations of the predictions of the model from the experimental data shown in Fig. 9, are 30 % for CH₄, 3 % for CO₂ and 8 % for N₂ for the DY model. For the Langmuir, deviations are 20 % for N₂, 28 % for CO₂ and CH₄. Similarly, for the deviations of the

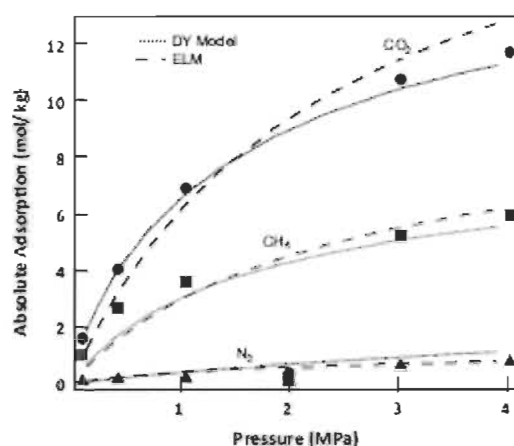


Fig. 9 Comparison of ternary gas mixture 53 % CH_4 , 36 % CO_2 , 11 % N_2 on Norit R1 Extra and Maxsorb. Norit values are scaled with BET factor from Table 2

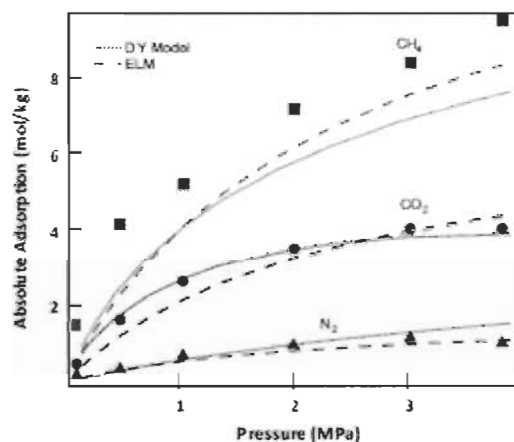


Fig. 10 Comparison of ternary gas mixture 72 % CH_4 , 12 % CO_2 , 16 % N_2 on Norit R1 Extra and Maxsorb. Norit values are scaled with BET factor from Table 2

predictions of the model with respect to experimental data shown in Fig. 10, are 20 % for CH_4 , 4 % for CO_2 and 40 % for N_2 for the DY model. For the Langmuir, deviations are 34 % for N_2 , 15 % for CO_2 and 9 % for the CH_4 . Prediction of experimental data in a ternary mixture has been performed using DY and Langmuir model with the resulting pure gas adsorption parameters. Agreement between predicted and experimental is acceptable. Only the deviations between measured concentrations of the weakly adsorbed component (N_2) of the ternary mixture $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ and predicted values were unacceptably high (>30 %). Predictions using the DYM model results in lesser error as

compared with errors from ELM fitting. In general, for the ternary mixtures the trend of predicted values is of similar quality for both models.

5 Conclusion

In the context of finding new adsorbents for pressure swing adsorption purification of biogas and natural gas, we studied the application two non-iterative thermodynamic adsorption models: Extended Langmuir and Doong–Yang models, for predicting the binary and ternary adsorption of biogas compositions containing CO_2 , CH_4 and N_2 on activated Maxsorb and Cu-BTC. The model parameters required in the ELM and DYM are obtained, respectively from the single-site Langmuir and Dubinin–Astakhov non-linear regression of pure gas isotherms microporous experimentally measured at 298 K and over a pressure range of 0–5 MPa. Predicted binary adsorption isotherms on Maxsorb showed qualitative agreement with the experimental data on Norit R1 available in the literature while more consistent prediction is observed for Cu-BTC. This is due to differences between Maxsorb and Norit R1 as scaling BET surface area used in our approach may not be able to completely accommodate the difference. A much better agreement was observed for ternary mixtures as reported by other authors (Dundar et al. 2014a, b). Based on the selectivity analysis of equimolar CH_4 and CO_2 mixtures, Maxsorb's selectivity to CO_2 increases with pressure, while that of Cu-BTC decreases and remains constant as pressure increases. Maxsorb has a higher delta-loading capacity of 9.4 mol/kg than of Cu-BTC (5.8 mol/kg). In addition, Maxsorb's quasi-linear CO_2 adsorption isotherm suggests lower power demand during the adsorbent regeneration step of the PSA cycle.

References

- Amaníwala, K.A.G., Schwarz, J.A.: A modified approach for estimating pseudo-vapor pressures in the application of the Dubinin–Astakhov equation. *Carbon* 33(9), 1313–1319 (1995)
- Bae, J.-S., Bhunia, S.K.: High-pressure adsorption of methane and carbon dioxide on coal. *Energy Fuels* 20(6), 2599–2607 (2006)
- Bae, Y.-S., Mulfort, K.L., Frost, H., Ryan, P., Ponnathanam, S., Broadbelt, L.J., Hupp, J.T., Snurr, R.Q.: Separation of CO_2 from CH_4 using mixed-ligand metal-organic frameworks. *Langmuir* 24(16), 8592–8598 (2008)
- Bai, R., Yang, R.T.: A modification of the doong–yang model for gas mixture adsorption using the Lewis Relationship. *Langmuir* 21(18), 8326–8332 (2005)
- Bárcia, P.S., Nicolson, M.P.M., Gallegos, J.M., Chen, B., Rodrigues, A.E., Silva, J.A.C.: Modeling adsorption equilibria of xylene isomers in a microporous metal-organic framework. *Microporous Mesoporous Mater.* 155, 220–226 (2012)

- Casas, N., Schell, J., Pini, R., Mazzotti, M.: Fixed bed adsorption of CO_2/H_2 mixtures on activated carbon: experiments and modeling. *Adsorption* 18(2), 143–161 (2012)
- Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E.: Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. *J. Chem. Eng. Data* 49(4), 1095–1101 (2004)
- Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E.: Separation of mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. *Chem. Eng. Sci.* 61(12), 3893–3906 (2006)
- Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., Kiener, C., Müller, U.: Metal organic framework adsorbent for biogas upgrading. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47(16), 6333–6335 (2008)
- Chowdhury, P., Mekala, S., Dreisbach, F., Gumm, S.: Adsorption of CO , CO_2 and CH_4 on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: effect of open metal sites and adsorbate polarity. *Microporous Mesoporous Mater.* 152, 246–252 (2012)
- Doong, S.J., Yang, R.T.: A simple potential-theory model for predicting mixed-gas adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27(4), 630–635 (1988)
- Dreisbach, F., Staudt, R., Keller, J.U.: High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon. *Adsorption* 5(3), 215–227 (1999)
- Dubinin, A.M.M.: A study of the porous structure of active carbons using a variety of methods. *Q. Rev. Chem. Soc.* 9(2), 101–114 (1955)
- Dubinin, M.M., Astakhov, V.A.: Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents. *Russ. Chem. Bull.* 20(1), 3–7 (1971)
- Dundar, E., Zacharia, R., Chahine, R., Bénard, P.: Performance comparison of adsorption isotherm models for supercritical hydrogen sorption on MOFs. *Fluid Phase Equilib.* 363, 74–85 (2014a)
- Dundar, E., Zacharia, R., Chahine, R., Bénard, P.: Potential theory for prediction of high-pressure gas mixture adsorption on activated carbon and MOFs. *Sep. Purif. Technol.* 135, 229–242 (2014b)
- Esteves, L.A.A.C., Lopes, M.S.S., Nunes, P.M.C., Mota, J.P.B.: Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon. *Sep. Purif. Technol.* 62(2), 281–296 (2008)
- Follivi: Caractérisation des matériaux adsorbants pour le stockage de l'hydrogène. Université du Québec à Trois-Rivières. (2015)
- Grande, C.A., Blom, R., Möller, A., Möllmer, J.: High-pressure separation of CH_4/CO_2 using activated carbon. *Chem. Eng. Sci.* 89, 10–20 (2013)
- Haliburton: Coalbed Methane: Principles and Practices. http://www.haliburton.com/public/pe/contents/Books_and_Catalogs/web/CHM/H06263_Chap_03.pdf (2007). Accessed 10 June 2015
- Hamon, L., Jolimaître, E., Pirngruber, G.D.: CO_2 and CH_4 separation by adsorption using Cu-BTC metal-organic framework. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(16), 7497–7503 (2010)
- Hamon, L., Ulewellyn, P.L., Devic, T., Ghoul, A., Clet, G., Guillerm, V., Pirngruber, G.D., Maurin, G., Serre, C., Driver, G., Beek, W.V., Jolimaître, E., Vimont, A., Daturi, M., Férey, G.: Co-adsorption and separation of CO_2 - CH_4 mixtures in the highly flexible MIL-53(Cr) MOF. *J. Am. Chem. Soc.* 131(47), 17490–17499 (2009)
- Harpalani, S., Paritt, U.M.: Study of coal sorption isotherms using a multicomponent gas mixture. In: *Proceedings of the 1993 International Coalbed Methane Symposium*, pp. 151–160 (1993)
- Himeno, S., Komatsu, T., Fujita, S.: High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons. *J. Chem. Eng. Data* 50(2), 369–376 (2005)
- Hirscher, M., Panella, B., Schmitz, B.: Metal-organic frameworks for hydrogen storage. *Microporous Mesoporous Mater.* 129(3), 335–339 (2010)
- Lemmon, E.W., Huber, M.L., McLinden, M.O.: NIST reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, Version (2013)
- Liang, Z., Marshall, M., Chaffee, A.L.: CO_2 adsorption-based separation by metal organic framework (Cu-BTC) versus zeolite (13X). *Energy Fuels* 23(5), 2785–2789 (2009)
- Mosher, K., He, J., Liu, Y., Rupp, E., Wilcox, J.: Molecular simulation of methane adsorption in micro- and mesoporous carbons with applications to coal and gas shale systems. *Int. J. Coal Geol.* 109–110, 36–44 (2013)
- Myers, A.L., Prausnitz, J.M.: Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE J.* 11(1), 121–127 (1965)
- Otowa, T., Tanibata, R., Itoh, M.: Production and adsorption characteristics of MAXSORB: high-surface-area active carbon. *Gas Sep. Purif.* 7(4), 241–245 (1993)
- Rasi, S., Veijanen, A., Rintala, J.: Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy* 32(8), 1375–1380 (2007)
- Rege, S.U., Yang, R.T., Qian, K., Buzanowski, M.A.: Air-prepurification by pressure swing adsorption using single/layered beds. *Chem. Eng. Sci.* 56(8), 2745–2759 (2001)
- Reich, R., Ziegler, W.T., Rogers, K.A.: Adsorption of methane, ethane, and ethylene gases and their binary and ternary mixtures and carbon-dioxide on activated carbon at 212–301 K and pressures to 35 atmospheres. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 19(3), 336–344 (1980)
- Richard, M.A., Bénard, P., Chahine, R.: Gas adsorption process in activated carbon over a wide temperature range above the critical point. Part I: modified Dubinin-Astakhov model. *Adsorption* 15(1), 43–51 (2009)
- Ruthven, D.M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley, New York (1984)
- Schell, J., Casas, N., Pini, R., Mazzotti, M.: Pure and binary adsorption of CO_2 , H_2 , and N_2 on activated carbon. *Adsorption* 18(1), 49–65 (2012)
- Severn Wye Energy Agency.: Biomethane regions. Introduction to the Production of Biomethane from Biogas - A Guide for ENGLAND and WALES (UK). <http://www.bio-methaneregions.eu/> (2012). Accessed on Mar 2015
- Sherid, M.A., Hassan, M.M., Loughlin, K.F.: Adsorption equilibria and rate parameters for nitrogen and methane on Maxsorb activated carbon. *Gas Sep. Purif.* 10(3), 161–168 (1996)
- Thu, K., Kim, Y.-D., Ismail, A.B., Saha, B.B., Ng, K.C.: Adsorption characteristics of methane on Maxsorb III by gravimetric method. *Appl. Therm. Eng.* 72(2), 200–205 (2014)
- Weigang, Z., Vanzesse, F., Aylon, E., Inquiere, M.T., Alain, C.: High-performance carbonaceous adsorbents for hydrogen storage. *J. Phys.* 416(1), 012024 (2013)
- Yang, R.T.: *Gas Separation by Adsorption Processes*. Imperial College Press, London (1997)

6.2 Présentation du deuxième article

« Simulation of binary CO₂/CH₄ mixture breakthrough profiles in MIL-53(Al) »

Gomez, L., Zacharia, R., Bénard, P., Chahine, R. Simulation of binary CO₂/CH₄ mixture breakthrough profiles in MIL-53(Al). Journals of nanomaterials. 2015 <http://dx.doi.org/10.1155/2015/439382>

Après avoir étudié les différents modèles d'isothermes d'adsorption, autant pour les gaz purs que pour les mélanges, en évaluant leur capacité d'adsorption à partir de leur caractérisation, nous effectuons une analyse paramétrique de la colonne d'adsorption pour un processus de PSA.

Dans ce travail, nous présentons une étude systématique de l'effet des paramètres thermodynamiques, des conditions d'écoulement et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbent sur le processus de séparation dynamique (notamment les courbes de percée et profils de température) d'un mélange équimolaire de CO₂/CH₄ sur un lit fixe rempli de MOF MIL-53 (Al) (téréphtalate d'aluminium). Les paramètres analysés sont : la taille des particules, la pression d'alimentation et le débit. Cette étude paramétrique est effectuée en utilisant la plate-forme de simulation par éléments finis COMSOL Multiphysics 4.4, pour la dynamique des fluides.

Le manuscrit est organisé comme suit : tout d'abord, nous présentons la caractérisation de MOF MIL-53 que nous avons utilisé dans le cadre de ce travail. Ensuite, nous présentons les isothermes mesurées expérimentalement pour le CO₂ et le CH₄ sur le MIL-53 et leur représentation à l'aide du modèle de DA utilisé pour la prédiction des isothermes d'adsorption des mélanges binaires à l'aide du modèle DYM. Les résultats de l'étude paramétrique seront présentés et discutés dans la dernière section.

Research Article

Simulation of Binary CO_2/CH_4 Mixture Breakthrough Profiles in MIL-53 (Al)

Luis Fernando Gomez,¹ Renju Zacharia,^{1,2} Pierre Bénard,¹ and Richard Chahline¹

¹Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec    Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, QC, Canada G9A 5H7

²Gas Processing Center, College of Engineering, Qatar University, P.O. Box 2713, Doha, Qatar

Correspondence should be addressed to Luis Fernando Gomez; gomezoso@uqtr.ca and Renju Zacharia; renju.zacharia@qu.edu.qa

Received 17 July 2015; Revised 29 October 2015; Accepted 1 November 2015

Academic Editor: Jin-Ho Choy

Copyright    2015 Luis Fernando Gomez et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

MIL-53 (Al) aluminum terephthalate, a commercial metal-organic framework, has been studied as a potential candidate for pressure swing adsorption separation of CO_2/CH_4 binary mixtures. Pure gas isotherms of CH_4 and CO_2 measured over 0–6 MPa and at room temperature are fitted with the Dubinin-Astakhov (D-A) model. The D-A model parameters are used in the Doong-Yang Multicomponent adsorption model to predict the binary mixture isotherms. A one-dimensional multicomponent adsorption breakthrough model is then used to perform a parametric study of the effect of adsorbent particle diameter, inlet pressures, feed flow rates, and feed compositions on the breakthrough performance. Commercial MIL-53 with a particle diameter of 20 μm renders high tortuous flow; therefore it is less effective for separation. More effective separation can be achieved if MIL-53 monoliths of diameters above 200 μm are used. Faster separation is possible by increasing the feed pressure or if the starting compositions are richer in CO_2 . More CH_4 is produced per cycle at higher feed pressures, but the shortened time at higher pressures can result in the reduction of the CH_4 purity.

1. Introduction

Pressure swing adsorption (PSA) is a well-established gas purification process which has already been employed in multiple applications, including hydrogen separation and purification [1–3], air purification [4], raw natural gas purification, and CO_2 capture [5, 6]. Due to its potential to purify CH_4 from CO_2/CH_4 mixtures especially in small and medium industrial scales, PSA techniques are currently being extended to new areas like methane purification from biogas and landfill gas [7–10]. For zeolites [11] or activated carbon [12], which are the most commonly used adsorbent materials for PSA purification of biogas/landfill gas, the adsorbent regeneration is still difficult and energy consuming, leading to lower productivity and higher expenses [9, 13].

Discovery of novel nanoporous materials like metal-organic frameworks (MOFs), zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), and covalent frameworks (COFs) has started a new chapter in adsorbent search for applications including

gas storage, drug delivery [14], carriers for nanomaterials [15, 16], and gas separation and purification [17]. Due to their high porosity and large CO_2 adsorption capacities, MOFs are specifically suitable for adsorptive separation and purification of CH_4 from CO_2/CH_4 mixtures, such as those from biogas or natural gas sources. Different types of extended framework materials have been reported with high adsorption capacities for CH_4 , CO_2 , and H_2 [18–26].

Breakthrough performance of adsorbent columns is an important characteristic required to evaluate the potential of adsorbents for PSA applications. There have been a few experimental measurements of breakthrough performance of MOF adsorbents for separating CO_2/CH_4 mixtures [17, 19]. Heymans et al. used experiments and simulations to predict breakthrough performance of MIL-53 (Al) for acidic gas separation from CH_4/CO_2 mixture [27]. Even though they used both the experiments and simulations, their studies were restricted to a single gas mixture composition (50:50) at a single pressure of 1.06 bar and no parametric effects

of process variables such as feed pressure, composition, and feed flow were considered. Investigating parametric effects of the process variables and their influence on the separation process is necessary to perform preliminary screening of novel adsorbents like MOFs. This work is a novel attempt in that direction. Furthermore, the isotherms of MIL-53 (Al) sample used in our studies do not have breathing behavior as for the MIL-53 (Al) reported in previous studies [17, 19]. Therefore, our work offers a comparison of the breakthrough characteristics of MIL-53 (Al) with different structural flexibility. In order to calculate the multicomponent adsorption isotherms in this work, we have used an analytical model, namely, Doong-Yang Model. This model has already been used previously by our group and has been shown to fit the experimental isotherms rather well. Use of analytical models, such as DYM, allows one to easily implement the model in the computational fluid dynamics calculations of the breakthrough performance.

In this work, we present a systematic study of the parametric effects of an aluminum terephthalate MOF-MIL-53 (Al) particle size, feed pressure, flow rates, and composition of CO_2/CH_4 binary gas mixtures on the dynamic breakthrough separation process. This parametric study is performed using the computational fluid dynamics simulation platform COMSOL Multiphysics. This paper is organized as follows. First, we present the characterization of MIL-53 framework used in this work. Then we present the experimentally measured pure gas CO_2 and CH_4 isotherms on MIL-53 which are used to predict the binary mixture adsorption isotherms. A parametric study of the effects of adsorbent particle size, feed pressures, gas flow rates, and gas composition on the breakthrough profiles of CO_2/CH_4 mixtures and on the adsorbent bed temperatures is finally presented.

2. Experimental

Particle size distribution, pure gas isotherms, and adsorption isosteric heat of commercial MIL-53 (Al) aluminum terephthalate $\text{C}_8\text{H}_5\text{AlO}_5$ were measured using standard methods. A JEOL Scanning Electron Microscope (JSM-5510) was used to measure the particle diameter and estimate the diameter distribution of the MOF particles. The pure gas adsorption isotherms of CO_2 and CH_4 were performed at room temperature in the range of pressures between 0 and 6 MPa using Sievert's volumetric gas adsorption system. The BET specific surface area, pore size distribution, and other pore characteristics were measured by adsorbing N_2 at 77 K in a Micromeritics ASAP 2020 analyzer. Gases used for the measurements are high purity gases (99.999%) supplied by Praxair Canada. Isotheric heat of adsorption and heat capacity of MIL-53 were measured using a coupled volumetric-calorimetric system. Powder X-ray diffractometer (Bruker D8 FOCUS, Cu K α) was used to examine the crystalline structure of the MIL-53. The coefficients of diffusions for equimolar binary mixtures of CH_4 and CO_2 were measured using an isotope exchange system.

3. Theory

A one-dimensional multicomponent adsorption breakthrough model based on the approach proposed by Casas

et al. is presented here [29]. This model accounts for the mass and heat transfer inside a nonisothermal adsorbent column filled with MIL-53, the heat transfer in the fluid and in the gas-phase, and the conductive and convective heat transfer between the column wall and the surroundings. The following restrictions are assumed in the model: ambient temperature is considered to be constant, radial gradients in the column are negligible, mass transfer coefficients and isosteric heat of adsorption and heat capacities of the solid phase and of the wall are constants, and axial conductivity on the wall of the column is assumed to be zero. The adsorptive mass transfer rate is expressed in the form of a linear driving force (LDF) model. This breakthrough model was extensively validated by different authors for the PSA applications with good results [5, 6, 29, 30].

3.1. Mass and Energy Balance. The total mass balance in the breakthrough column is given by

$$c_i \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial (uc)}{\partial z} = -\rho_b \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t}. \quad (1)$$

Mass balance for each species is given by

$$c_i \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial (uc_i)}{\partial z} + \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} - c_b \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L c \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) = 0, \quad (2)$$

where c is the total concentration of the fluid phase, q_i the fluid phase concentration for each component, q_i the adsorbed phase concentration for each species, u the superficial gas velocity, c_i the total porosity, c_b the bed porosity, ρ_b the column bulk density, D_L the axial dispersion coefficient (for all components), t the time, z the longitudinal coordinate on the column, y_i the gas-phase mole fraction of the i th component, and n the number of components in the gas mixture.

The pressure drop is calculated from Darcy's law, where pressure gradient, velocity, and porosity are correlated as

$$u = -\frac{\kappa}{\mu} \nabla p; \quad (3)$$

$$\nabla p = -\frac{150\mu(1-c_b)^2}{c_b^3 d_p^2} u.$$

Here, κ is the permeability of the material, μ the dynamic viscosity, and d_p the particle diameter.

The time-dependent variation of the absolute adsorption is described using the LDF adsorption kinetics model:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - q_i), \quad (4)$$

where k_i is the mass transfer coefficient, q_i^* the solid phase concentration at equilibrium pressure, and q_i the solid phase concentration at time t . To describe the adsorption isotherms, we use the D-A isotherm model. The absolute adsorption in the D-A model is given by

$$q_i = q_{\text{max}} \exp \left[-\left(\frac{RT}{\epsilon} \ln \frac{p_i}{p} \right)^n \right]. \quad (5)$$

Here, q_i is the absolute adsorption of i th component of the mixture, q_{\max} the maximum absolute adsorption corresponding to saturation pressure P_s , ϵ the characteristic energy of adsorption, n the measure of the pore heterogeneity of the microporous material [31–33], R the ideal gas constant, T the temperature, and p the gas pressure. The measured excess adsorptions of pure gases are converted into absolute adsorption using [34]

$$n_{\text{abs}} = \frac{n_{\text{exc}}}{1 - \rho_{\text{gas}}/\rho_{\text{sat}}}, \quad (6)$$

where n_{abs} , n_{exc} , ρ_{gas} , and ρ_{sat} are the absolute adsorption, the excess of adsorption, and the density of the gas phase and of the adsorbed phase, respectively.

3.2. State Equation (EOS). In the range of temperature and pressures considered in this study, we note that the compressibility factors of CO_2/CH_4 gas mixtures (reported in the NIST REFPROP Standard Reference Database [35]) are between 0.9 and 1. Hence to describe the state of the gases, we use the equation of state of an ideal gas:

$$q_i = \frac{p y_i}{RT}, \quad (7)$$

3.3. Porosity. The porosities are determined using

$$\begin{aligned} \epsilon_t &= 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{sk}}, \\ \epsilon_b &= \epsilon_t - \epsilon_{mi}, \\ \epsilon_{mi} &= V_a \times \rho_b, \end{aligned} \quad (8)$$

where ρ_b is the bulk density, ρ_{sk} the skeletal density, ϵ_b the bed porosity, ϵ_{mi} the microporosity, ϵ_t the total porosity, and V_a the micropore volume. The skeleton density ρ_{sk} is determined using the helium expansion method in standard Sievert's apparatus, ρ_b is the bulk density measured using ASTM standard procedure (ASTM D 2854-96), and the micropore volume V_a is obtained from the measurements of the pore size distribution with nitrogen at 77 K in an ASAP instrument.

For describing the multicomponent adsorption isotherms, we use the Doong-Yang Model. The DYM is based on the pure gas isotherms D-A model parameters reported in Table 3. The DYM adsorption model for a multicomponent mixture is given by

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{KT}{\epsilon} \ln \frac{P_s}{P} \right)^n \right], \quad (9)$$

For binary gas adsorption, the respective amount of each adsorbed component is given by

$$\begin{aligned} V_1 &= (V_{01} - V_2) \exp \left[- \left(\frac{KT}{\epsilon_1} \ln \frac{P_{s1}}{P_1} \right)^{n_1} \right], \\ V_2 &= (V_{02} - V_1) \exp \left[- \left(\frac{KT}{\epsilon_2} \ln \frac{P_{s2}}{P_2} \right)^{n_2} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Equations (10) can be written as

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{A_1 (V_{01} - V_{02} A_2)}{1 - A_1 A_2}, \\ V_2 &= \frac{A_2 (V_{02} - V_{01} A_1)}{1 - A_1 A_2} \end{aligned} \quad (11)$$

by substituting

$$\begin{aligned} A_1 &= \exp \left[- \left(\frac{KT}{\epsilon_1} \ln \frac{P_{s1}}{P_1} \right)^{n_1} \right], \\ A_2 &= \exp \left[- \left(\frac{KT}{\epsilon_2} \ln \frac{P_{s2}}{P_2} \right)^{n_2} \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

In (10)–(11) V_0 is the limiting micropore volume of component i and V_i the volumetric amount of adsorbate for each component. For converting the experimental isotherms between molar and volume units, the following expressions are used:

$$q_i = \frac{V_i}{V}, \quad (13)$$

$$V_a = V_{is,dbp}, \quad T < T_{dbp}, \quad (14a)$$

$$V_a = V_c - (V_c - V_{is,dbp}) \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_{dbp}} \right), \quad (14b)$$

$$T_{dbp} \leq T < T_c,$$

$$V_a = V_c T_c^{0.6}, \quad T > T_c. \quad (14c)$$

Further details of DYM are available in Doong and Yang, Rege et al. [4, 36], and the authors' previous work [34].

The energy balance equation for the column (fluid and the solid phase) is given by the following equation:

$$\begin{aligned} & (c_g C_g + \rho_b C_s + \rho_b C_{ads}) \frac{\partial T}{\partial t} - c_t \frac{\partial p}{\partial t} + u C_g \frac{\partial T}{\partial z} \\ & - \rho_b \sum (-\Delta H_i) \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{4h_L}{d_i} (T - T_w) \\ & - \epsilon_b \frac{\partial}{\partial z} \left(K_L \frac{\partial T}{\partial z} \right) = 0, \end{aligned} \quad (15)$$

where C_g is the heat capacity of the gas, C_s the heat capacity of the solid, C_{ads} the heat capacity of the adsorbed phase, ΔH_i the isosteric heat of adsorption for each component, h_L the heat transfer coefficient (inside the column + wall), K_L the axial thermal conductivity in the fluid phase, T the temperature inside the column, T_w the temperature of the column's external wall, and d_i the inner diameter of the tube. The energy balance is also defined for the heat exchange between the wall and the surroundings, where the effects of

conduction between the column and the ambient are considered. This is given by

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_w}{\partial t} &= \frac{2\pi}{C_w A_w} \left(h_L R_i (T - T_w) - \frac{H_w d_o}{2} (T_w - T_{amb}) \right) \\ &+ \frac{1}{C_w} \frac{\partial}{\partial z} \left(K_w \frac{\partial T_w}{\partial z} \right), \end{aligned} \quad (16)$$

where H_w is the heat transfer coefficient between the wall and the surroundings, C_w the heat capacity of the column wall, A_w the area of the cross section of the column, and d_o the column's external diameter.

3.4. Boundary and Initial Conditions. The boundary conditions used in the model are described below.

Inlet boundary conditions of the system (i.e., at $z = 0$) are

$$\begin{aligned} (uc)_{inlet} &= uc, \\ (uc_i)_{inlet} &= uc_i - \epsilon_b D_L c \frac{\partial y_i}{\partial z}, \\ (uC_g T)_{inlet} &= u_{inlet} c_{g,inlet} T - \epsilon_b K_L \frac{\partial T}{\partial z}. \end{aligned} \quad (17)$$

Outlet boundary conditions (i.e., at $z = L$) are

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial T}{\partial z} &= 0, \\ P &= P_{outlet}. \end{aligned} \quad (18)$$

Initial conditions at $t = 0$ for $0 \leq z \leq L$ are

$$\begin{aligned} c_{CO_2} &= c_{CH_4} = 0, \\ T_w &= T_{amb}, \\ T &= T_{init}. \end{aligned} \quad (19)$$

The heat capacities of the fluid and the adsorbed phase in (15) are defined using

$$\begin{aligned} C_g &= \sum_i c_i C_{g,i}^{mol}, \quad i = 1, \dots, N, \\ C_{ads} &= \sum_i q_i C_{g,i}^{mol}, \quad i = 1, \dots, N, \end{aligned} \quad (20)$$

where the specific heat capacities $C_{g,i}^{mol}$ are calculated as an average over a range of temperatures from ambient temperature to the highest temperature reached in the adsorption column for each pressure under study. This assumption will add also more simplicity to the model, without affecting the accuracy of the results [29]. Note that the concentration and heat capacity of the fluid and of the adsorbed phase are temperature-dependent quantities.

The heat transfer coefficient h_L is obtained from the Nusselt number, N_u :

$$N_u = \frac{h_L 2R_i}{K_L} = \eta_1 Re^{\eta_2} \exp\left(-\frac{4.6d_p}{2R_i}\right), \quad (21)$$

where

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu}. \quad (22)$$

In (21) and (22), R_i is the internal radius of the column, K_L the axial thermal conductivity in the fluid phase, and Re the Reynolds number. The values for η_1 and η_2 are calculated from the correlation of heat transfer coefficients for gases through packed tubes [37].

The thermal conductivity is estimated using

$$K_L = D_L C_g, \quad (23)$$

where D_L is the axial dispersion coefficient which is calculated with the Edwards-Richardson correlation [38]:

$$D_L = 0.73 D_m + \frac{0.5 d_p u}{1 + 9.49 \times D_m / d_p u}, \quad (24)$$

where u is the velocity, D_m is the molecular diffusion coefficient calculated according to the Fuller method [39], and d_p is the particle diameter. The heat transfer coefficient between the wall and surrounding is calculated using

$$h_w = a d_o^{2m-1} (T_{max} - T_{min})^{1/4}, \quad (25)$$

where the heat transfer parameters a and m are reported in the literature for free convection cases [40]. T_{max} is the maximum temperature during the adsorption process and T_{min} is assumed to be room temperature.

The system of mass and energy balance partial differential equations is solved using the commercial software platform COMSOL. Multiphysics using modules for heat transfer of porous media, heat transfer of fluids, transport of diluted species, and Darcy's law. The default equations of COMSOL modules are redefined according to the aforementioned system of equations. Table 1 lists the model parameters used in our study. Column properties used are typical values of stainless steel.

4. Results and Discussions

4.1. Material Characterization. The XRD pattern of MIL-53 shown in Figure 1(a) is similar to that of MIL-53 samples reported previously [41]. Results for the particle size and particle size distribution are shown in Figures 1(b) and 1(c). The particle size distribution histogram obtained using a bin width of $1 \mu m$ shows that most particles have diameters between 17 and $25 \mu m$ with a peak distribution at $\sim 20 \mu m$. Pore and surface characterization, densities, and porosities of MIL-53 are given in Table 2.

Since no reported diffusion coefficients of CO_2 and CH_4 in MIL-53 are available yet, we used those available for MOF-5. These coefficients of diffusion k_j were measured for

TABLE 1: Model parameters.

Parameter	Value	Description
ρ_b	385 [kg/m ³]	Bulk density of the adsorbent bed
R	8.314 [J/(mol K)]	Ideal gas constant
η_1	3.5	Nusselt number parameter
η_2	0.7	Nusselt number parameter
k_{CO_2}	0.8 [1/s]	CO ₂ lumped mass transfer coefficient
k_{CH_4}	0.5 [1/s]	CH ₄ lumped mass transfer coefficient
h_w	4.5 [J/(m ² s K)]	Heat transfer coefficient (lumping wall + heating)
D_m	1.12×10^{-6} [m ² /s]	Molecular diffusion coefficient
d_p	5×10^{-6} – 500×10^{-6} [m]	Particle diameter
ϵ_o	0.719	Overall void fraction
C_s	845 [J/(kg K)]	Heat capacity of the solid
ϵ_b	0.573	Bed void fraction
ΔH_{CO_2}	–23600 [J/mol]	Heat of adsorption of CO ₂
ΔH_{CH_4}	–15800 [J/mol]	Heat of adsorption of CH ₄
R_i	3.5 [mm]	Inner column radius
R_o	4.5 [mm]	Outer column radius (lumped)
$m_w CH_4$	16 [g/mol]	Molar mass of CH ₄
$m_w CO_2$	44 [g/mol]	Molar mass of CO ₂
$C_g CO_2$	[J/(mol K)] [†]	Specific heat capacity of CO ₂
$C_g CH_4$	[J/(mol K)] [†]	Specific heat capacity of CH ₄
ρ_{CO_2}	[kg/m ³] [†]	CO ₂ fluid phase density
ρ_{CH_4}	[kg/m ³] [†]	CH ₄ fluid phase density
C_w	4×10^6 [J/(Km ³)]	Lumped heat capacity of the wall
A_w	$3.1416 \times (R_o^2 - R_i^2)$	Cross section of the column wall
T_{amb}	294.15 [K]	Ambient temperature
T_{in}	294.15 [K]	Temperature at the inlet
P_{in}	0.2–2.5 [MPa]	Inlet fluid pressure
V_{in}	0.013 [m/s]	Inlet velocity

[†]Properties are determined from NIST REFPROP as functions of the pressure and temperature at the inlet.

an equimolar mixture of CO₂ and CH₄ on MOF-5 using the isotope exchange technique [34]. Diffusion coefficients of CO₂/CH₄ on different MOFs (MIL-53, MIL-101, and Cu-BTC) are found to have similar order of magnitudes, so this approximation is not expected to cause significant errors [42, 43]. The mass transfer coefficients are listed in Table 1. The isosteric heat of CO₂ and CH₄ adsorption on MIL-53 is measured using a coupled volumetric-calorimetric system. The absolute adsorption required for the isosteric heat is obtained using Toth's adsorption model fit for the measured excess adsorption isotherms [44]. The specific heat capacity of MIL-53 was measured using a SETARAM calorimeter and is given in Table 1.

4.2. Pure and Mixed Gas Isotherms. Pure gas adsorption isotherms of methane and carbon dioxide on MIL-53 are given as symbols in Figure 2. These measurements are made at 294.15 K for a pressure range between 0 and 6 MPa using a conventional Sieverts volumetric apparatus. The detailed description of the method is available from earlier works [34, 45].

TABLE 2: Pore and surface characterization, densities, and porosities of MIL-53.

BET surface area (m ² /g)	984.2
Bulk density (g/cm ³)	0.385
Skeletal density (g/ml)	1.57
Micropore volume (cm ³ /g)	0.5787
Total porosity	0.719
Bed porosity	0.573

Doong and Yang Multicomponent (DYM) model is an empirical multicomponent adsorption model which has shown excellent predictive properties for multicomponent mixtures of CO₂, CH₄, and N₂ on microporous adsorbents. We have used this model in the past to predict the isotherms of binary mixtures of CH₄ and CO₂ on MOF: Cu-BTC. DYM model is an extension of Dubinin-Astakhov analytical model, which accurately predicts the pure gas adsorption isotherms on microporous adsorbents over wide temperature

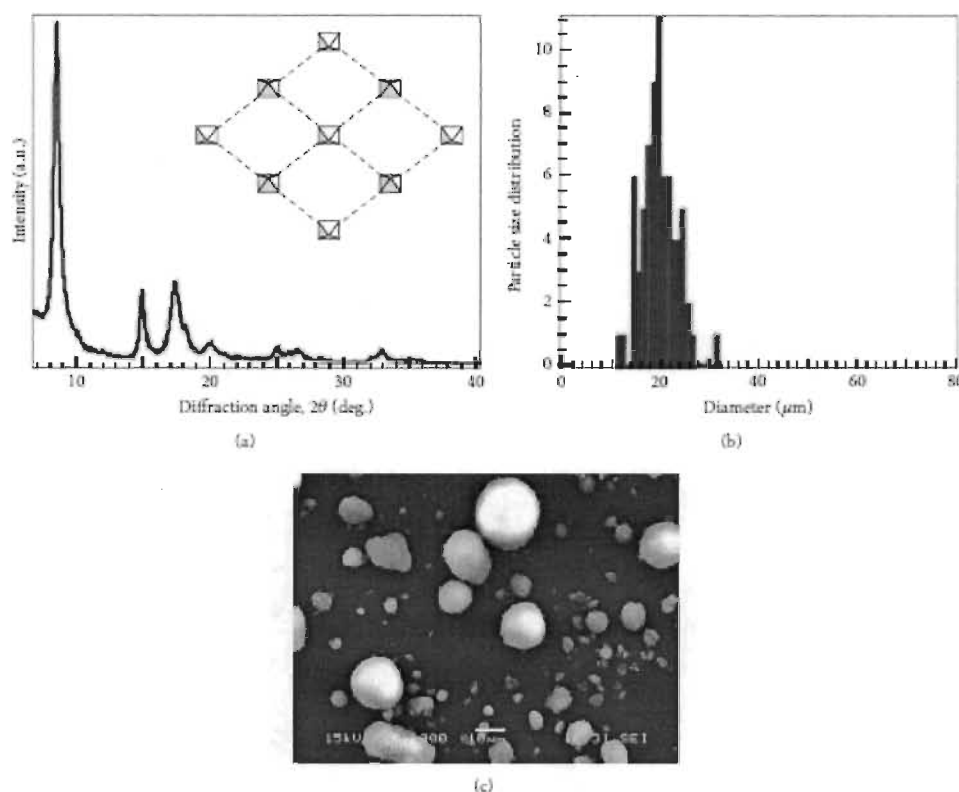


FIGURE 1: Characterization of MIL-53. (a) Powder X-ray diffraction pattern. The inset shows the structure of nonbreathable MIL-53 [28]. (b) Particle size distribution histogram. (c) Representative SEM image of the material.

and pressure ranges [4, 36]. One of the very important factors we need to consider when using the models is the ease of applicability of the models in computational fluid dynamics simulations. The parameters from the DYM/D-A models can be directly used to express the adsorptive mass source terms in the mass balance equation (q , (1)). Additionally, they provide an analytical expression for loading dependent-adsorption isosteric heat which can be easily implemented in the energy balance equation (ΔH , q , (15)). This is unlike certain other models, such as multipotential theory of adsorption, which requires either the parameterization of the predicted isotherms or the use of iterative techniques within the CFD models [46, 47]. Both D-A model and DYM are based on the theory of micropore volume filling which postulates that adsorption in microporous adsorbent occurs by filling of the micropore volume.

The pure gas isotherms are fitted with the D-A model and are given as lines in Figure 2(a). The data are compared with CO_2 and CH_4 pure gas isotherms on isotypic MIL-53 (Cr) reported by Hamon et al. The structures of both Al and Cr variants of MIL-53 MOFs series are built up from similar infinite chains of corner-sharing $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Cr^{3+})

TABLE 3: D-A model parameters for the adsorption of pure methane and carbon dioxide on MIL-53 (Al).

Parameter	CH_4	CO_2
n_{max} [mol/kg]	6.84	11.16
ϵ [J/mol]	9373	8812
P_s [MPa]	32.7	6.8
n_i	2.84	1.87

octahedra interconnected by the dicarboxylate groups. This results in a similar 3D metal-organic framework containing 1D diamond shaped channels. Isotherms of CO_2 and CH_4 on MIL-53 (Al) compare well with those on MIL-53 (Cr). This agrees well with earlier results on isotypic MIL-53 reported by Bourrelly et al. and Alhamami et al. [13, 48].

Both pure gas isotherms are fitted with the D-A model with a standard error of estimate (SEE) of 1.05 for CO_2 and of 0.626 for CH_4 . The corresponding fit parameters are presented in Table 3. The mixed gas isotherms on MIL-53 (Al) are constructed using the Doong-Yang Multicomponent

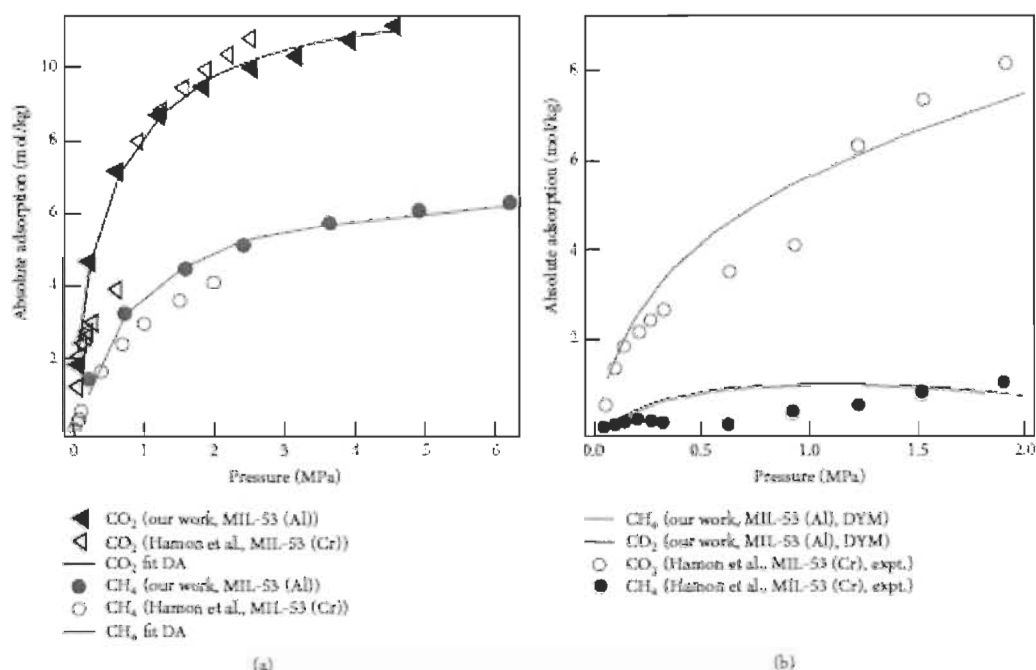


FIGURE 2: (a) Experimental pure gas isotherms of methane and carbon dioxide on MIL-53 measured at 294.15 K. (b) Equimolar binary gas isotherm comparison, Hamon et al., and DYM predictions.

isotherm model [36] using the pure gas isotherm regressions parameters. In Figure 2(b), the predicted binary adsorption isotherms are compared with the experimental equimolar binary adsorption isotherms on MIL-53 (Cr) measured by Hamon et al. Even though the isotherms cannot be quantitatively compared, they exhibit similar behavior for CH₄ and CO₂. We can conclude that our predictions are in agreement with the experimental data. The DYM isotherm equations are summarized in (9) to (14a), (14b), and (14c).

The efficiency of MOF MIL-53 (Al) for the separation of a binary CH₄/CO₂ mixture can be analyzed and compared in terms of the sorption selectivity. The selectivity of *i*th component in a mixture of components *i* and *j* is defined on a molar basis as $S_{i,j} = (n_{i,j}/y_i)/(n_{j,j}/y_j)$. Here, we compare the selectivity of our sample to selectively remove CO₂ from an equimolar CO₂/CH₄ mixture with the selectivities of other MOFs reported in the literature. In the pressure range below 0.5 MPa, the selectivity of our sample shown in Figure 3 decreases initially rapidly with pressure of about 0.1 MPa, after which it remains almost constant. The selectivity of MIL-53 reported by Hamon et al. on the other hand shows a step-like decrease, by a factor of ~3 at 0.6 MPa, after which it shows only a slight decrease [19]. The sample used by Hamon et al. showed two characteristic adsorption steps which were attributed to the breathing phenomenon. As the CO₂ pressure increases, a step is observed at around 0.6 MPa [13] leading to larger uptake. This uptake is attributed

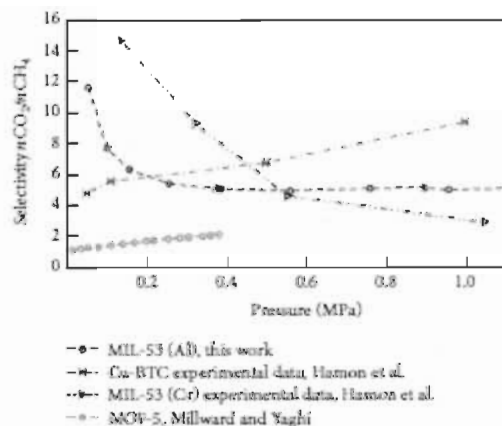


FIGURE 3: Selectivity of MIL-53 (Al) towards CO₂ at 303 K. For comparison purposes we included experimental data of Cu-BTC, MIL-53 (Cr), and MOF-5.

to the change of MIL-53 from "narrow pore" to "large-pore" structure. On the other hand, the sample used in our work is a commercial material that shows no breathing phenomena. No drastic change in the selectivity is observed at around 0.6 MPa. Among all MOFs compared here, Cu-BTC [18] has

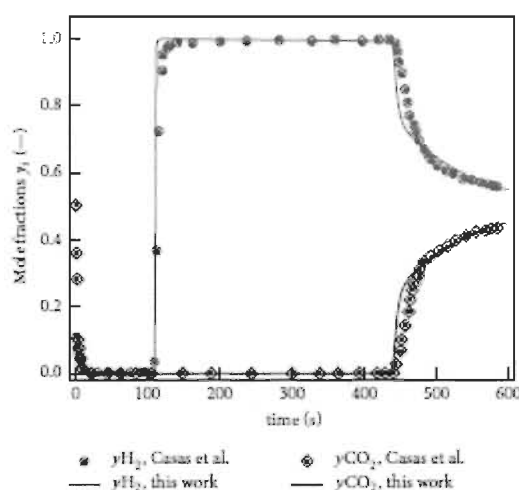


FIGURE 4: Validation of breakthrough model by simulating the adsorption and separation of equimolar mixture of CH_4 and CO_2 in an activated carbon column. Symbols represent our results while the lines represent the experimental results reported by Casas et al. [29].

the best selectivity at pressures above 0.2 MPa, while MOF-5 reported by Millward and Yaghi [21] has lowest selectivity. We conclude that MIL-53 (Al) offers a good separation for all ranges of pressure of up to 10 bar.

4.3. Validation of Breakthrough Curve Model. We start by validating the breakthrough model by applying it to simulate the breakthrough of a CO_2/H_2 mixture in an activated carbon column and comparing the model results with those reported by Casas et al. The model parameters and boundary and initial conditions required for validating the model are also obtained from Casas et al. [6, 29]. Figure 4 shows very good agreement between our validation results and those reported by Casas et al. The model has also been extensively validated experimentally and numerically by Casas et al., for different breakthrough curves cases of CO_2/CH_4 gas mixtures flowing through beds of activated carbon [29] and a hybrid MOF UiO-67/MCM-41 [6].

4.4. Parametric Study of Adsorbent Particle Size, Inlet Pressure, Gas Flow Rate, and Feed Composition on the Breakthrough. We used the validated model to study the effects of particle size, inlet pressure, feed composition, and gas flow rate on the breakthrough of CO_2/CH_4 gas mixtures through the MIL-53 adsorbent column. The inlet and wall temperatures are set to 294.15 K. A 25 cm column length is considered for all simulations. For monitoring the evolution of temperature in the bed, four axial positions at 5, 10, 15, and 20 cm from the inlet of the column are chosen.

4.4.1. Effect of Particle Diameter. In order to study the effect of MIL-53 (Al) particle size on breakthrough performance, we considered particle diameters 20, 200, 300, 500, and 1000 μm . Inlet pressure is fixed at 0.2 MPa and an equimolar CO_2/CH_4 mixture is fed at a rate of 30 mL/min. In general, for the simulations with particle diameters lower than 20 μm , we found that the numerical model presents some limitations. An examination of the mass balance shows that the numerical results start to deviate from the mass predicted by the local pressure. This perhaps arises due to the large pressure drop caused by smaller particles, which is consistent with the general recommendation to use particle sizes of the order of 1 mm to avoid large pressure drops in gas-phase separations [6, 7, 17]. Therefore, we present the results only for 200, 500, and 1000 μm . Based on the literature, we set the particle size to 500 μm to investigate the effects of inlet pressure, flow rates, and feed concentration in further sections.

In left panels of Figure 5, breakthrough times for $Y_i/Y_0 = 10\%$, where Y_i is the molar fraction of the component and Y_0 is the feed concentration, are found to be around 7.9 minutes when particle sizes are 200 and 500 μm , while they are 7.7 minutes when the particle size is 1000 μm . In the right panels of Figure 5, the evolution of temperature at the positions 5, 10, 15, and 20 cm from the inlet of the column is shown. As adsorption is an exothermic process, the resulting adsorption heat is released into the bed. This increases the column temperature as the gas fronts move from the inlet to the outlet. We simulate the temperature evolution at four axial positions in the column. The temperature rises to around 333 K when 200 and 500 μm particles are used, while for the 1000 μm particles the temperature rises up to 336 K. At each position two different temperature peaks are observed; the low temperature peak corresponds to the CH_4 front and the higher temperature peak to the CO_2 front. From the simulation results, we find that the CH_4 front moves faster than CO_2 front. The peaks shape is influenced by the mass and heat transfer parameters: the initial fast abrupt front indicates fast mass transfer, whereas the shape of the tail is controlled mainly by the heat transfer from the column to the environment. The latter one is responsible for the time required to reach the feed composition at the outlet of the column, once the CO_2 breakthrough is noticed. Since the temperature of the column continues to decrease until it reaches the initial temperature, more CO_2 is adsorbed which finally results in a CO_2 flat front.

Larger particles can be prepared either by mechanically compacting pristine MOFs to monoliths or by applying a binder, such as polyvinyl alcohol (PVA) or expanded natural graphite (ENG). Depending on the activation temperature, the preparation of monoliths by the addition of binder will cause partial pore blocking. The blocked pores reduce the adsorption capacity by as much as 19% of pristine powder MOF material. But this has minimum impact on the overall pore size distribution [17]. Binderless mechanical compaction of MOFs on the other hand causes partial collapse of frameworks, which reduces the sorption capacity by ~15% [49]. Our results are in agreement with Grande who recommends using the pellets instead of powder materials for efficient PSA separation [50].

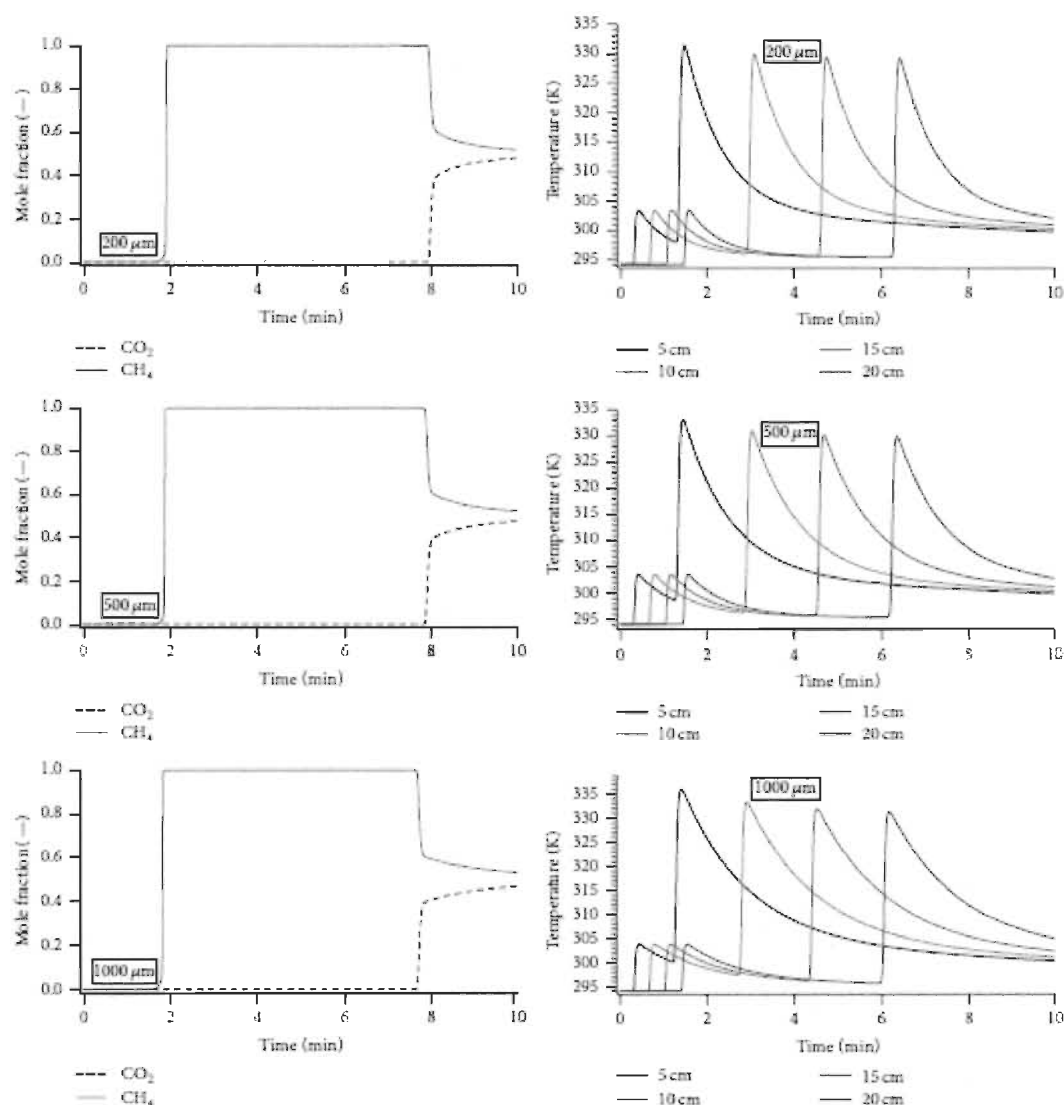


FIGURE 5: Breakthrough curves for an equimolar CO_2/CH_4 mixture, column length 25 cm, inlet pressure 0.2 MPa, for 3 different particle diameters. For simulation parameters refer to Table 1.

4.4.2. Effect of the Inlet Pressure. In order to study the effect of the inlet pressure on the breakthrough curves, we set the inlet pressure to 0.5, 1, and 2.5 MPa. Figure 6 displays the breakthrough and temperature profiles for different inlet pressures. The particle size is fixed at 500 μm for all simulations. As seen in the left panels of Figure 6, the breakthrough time decreases with increasing feed pressure. The breakthrough times of 5, 3.3, and 1.9 minutes are obtained with the feed pressures 0.5, 1, and 2.5 MPa, respectively. Furthermore, the higher

the feed pressure, the higher the temperature along the column, ~358, 388, and 444 K, respectively, for 0.5, 1, and 2.5 MPa. As gas with higher inlet pressure flows through the bed, larger amounts of gases are adsorbed, leading to higher amounts of adsorption heat released into the bed.

4.4.3. Effect of the Mass Flow Rate. In order to study the impact of the mass flow rates on the breakthrough curves, we set the mass flow rate to 10, 25, and 50 mL/min. Figure 7

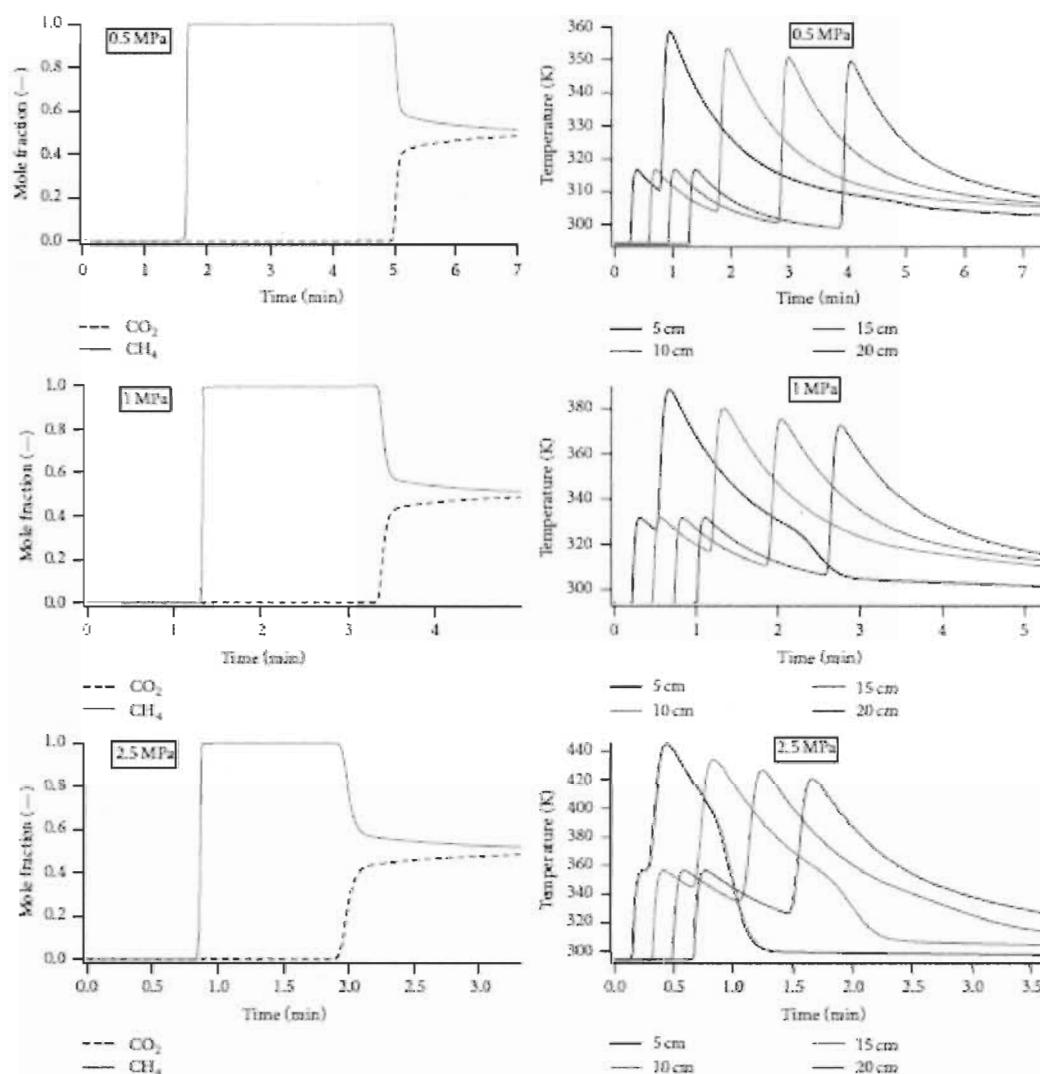


FIGURE 6: Effect of feed pressure on the breakthrough profile and temperature on MIL-53 for an equimolar CO_2/CH_4 mixture.

displays the breakthrough and the temperature profiles for different mass flow rates. As in the case of previous simulations, the particle size is fixed at $500\text{ }\mu\text{m}$ for all simulations. As seen in the left panels of Figure 7, the breakthrough time decreases with increasing of the mass flow rate. For mass flow rates of 10, 25, and 50 mL/min , the breakthrough times are 10.65, 4, and 1.9 minutes. Also, the higher the mass flow rate, the higher the temperature along the column, ~ 375 , 385 , and 392 K for 10, 25, and 50 mL/min . Gas with the higher mass flow rate leads to larger amount of adsorption. This leads to higher amounts of adsorption heat released into the bed.

4.4.4. Effect of the Feed Concentration. The influence of the CO_2 concentration on the MIL-53 adsorption kinetics is studied for three CO_2 concentrations: 25%, 50%, and 75% in the CO_2/CH_4 mixture. For each composition, we also considered three feed pressures: 0.2, 0.5, and 2.5 MPa. Figure 8 displays the breakthrough and temperature profiles corresponding to each composition and pressure. The breakthrough point for 25% CO_2 composition at a 0.2 MPa inlet pressure appears at 9.8 minutes, while shorter breakthrough times of 7.8 and 6.7 minutes are observed when the CO_2 feed composition is increased to 50 and 75%. In other words, we see that the larger

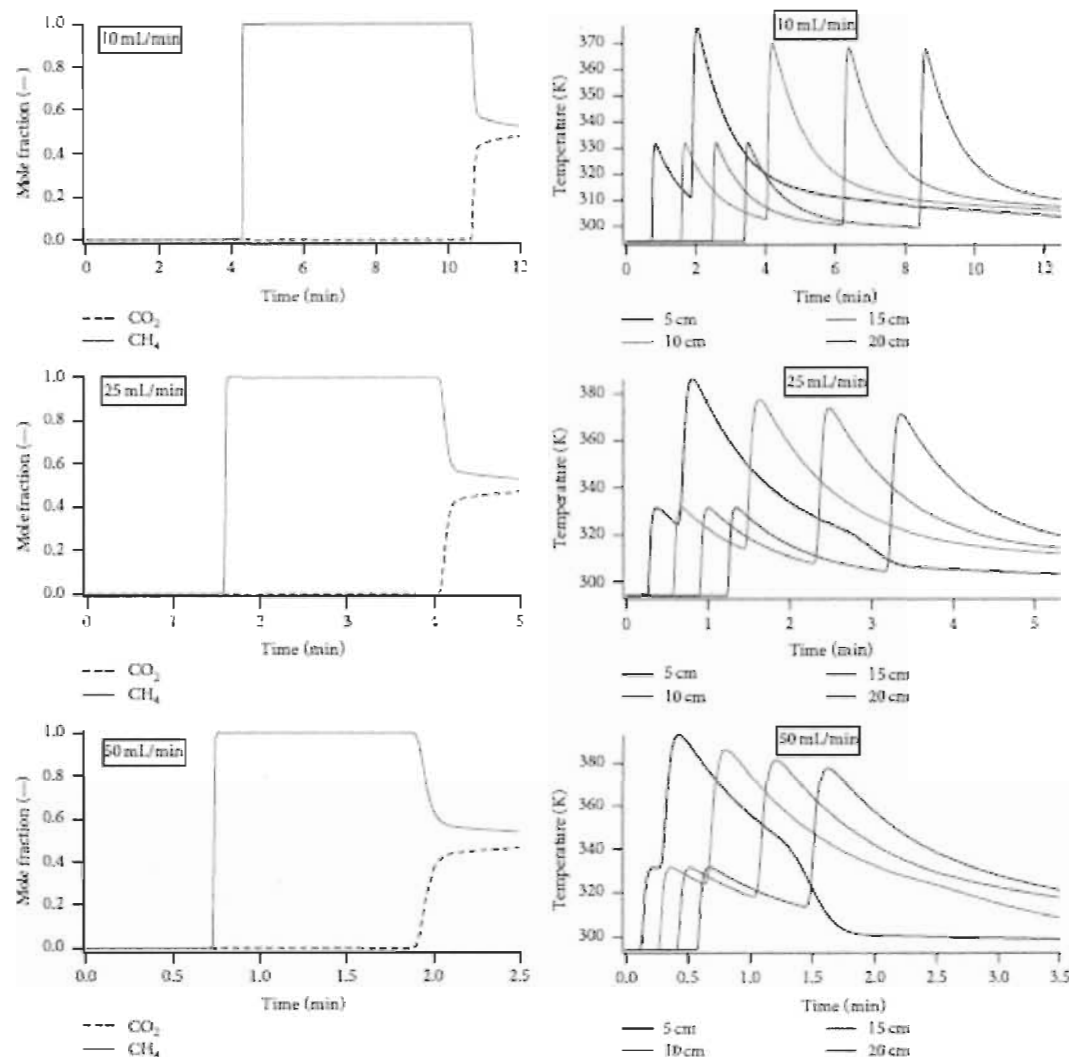


FIGURE 7: Effect of the mass flow rate on the breakthrough profile and temperature on MIL-53 for an equimolar CO_2/CH_4 mixture.

CO_2 concentration in the feed gas mixture accelerates the breakthrough time [29, 51]. Similar behavior is also observed for the 0.5 and 2.5 MPa feed pressures. Larger concentration difference between the compositions results in faster saturation of the adsorbent with one component which eventually leads to shorter breakthrough times. The lowest breakthrough time of as short as 1.55 minutes is observed for the highest feed pressure (2.5 MPa) and highest CO_2 molar concentrations (75%). The behavior of the temperature evolution on the other hand shows an increase at increasing the feed concentration and the feed pressure which is attributed to the larger amount of gases adsorbed.

The different breakthrough times for CH_4 and CO_2 obtained with different feed pressures and molar compositions directly affect the amount of pure CH_4 produced in each PSA cycle. The amount of pure CH_4 produced in a cycle can be calculated from the outlet flow rate and time between the onset of the flow and breakthrough. Note that the reduction of adsorption capacity due to pelletization should also be accounted for while calculating the amount of pure CH_4 produced in each cycle. Based on the reported adsorption capacities of monoliths, we used 15% reduction factor to calculate the amount of pure CH_4 produced. As seen in Figure 9, at higher feed pressure, more CH_4 is produced per

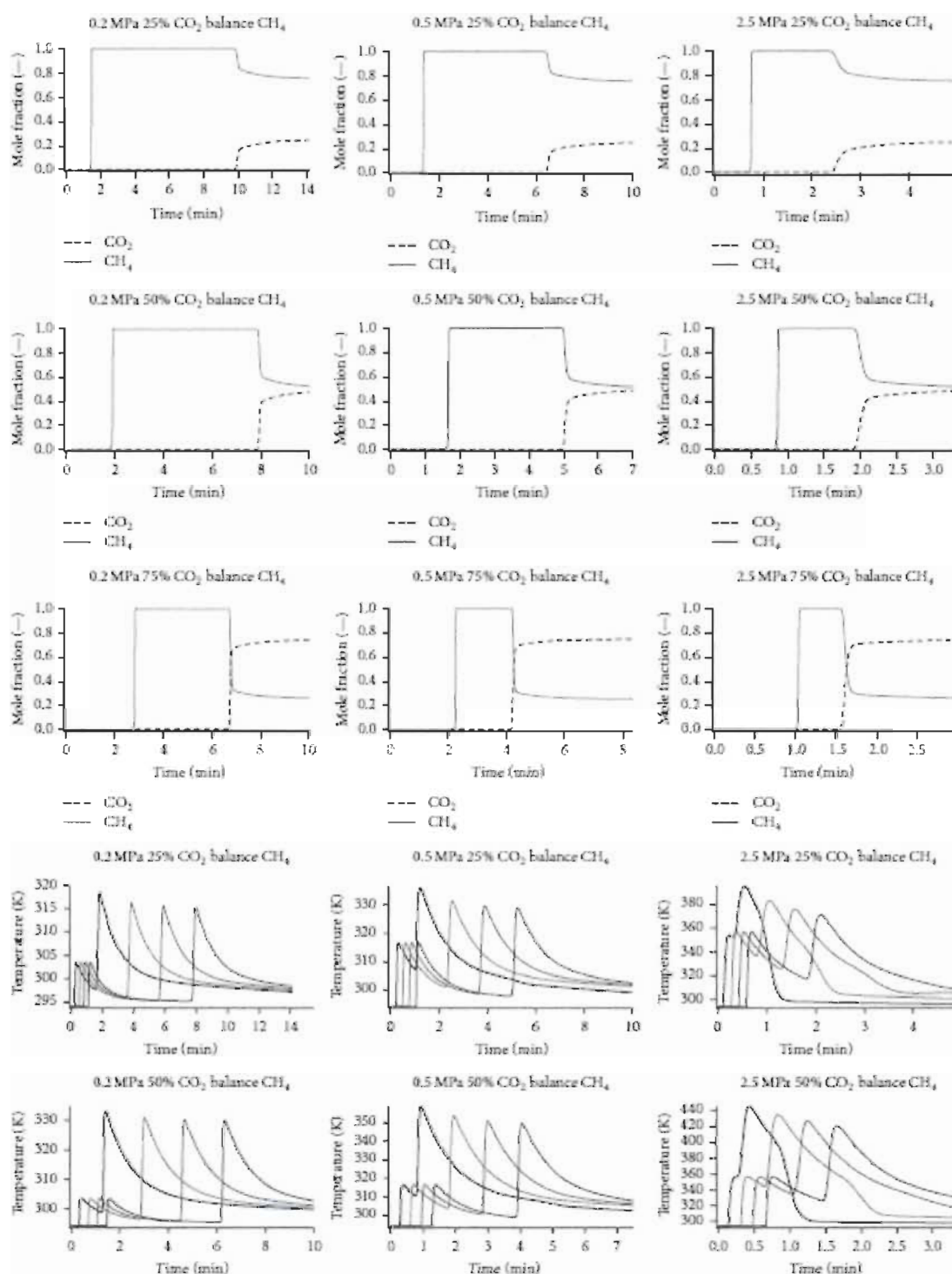


FIGURE 8: Continued

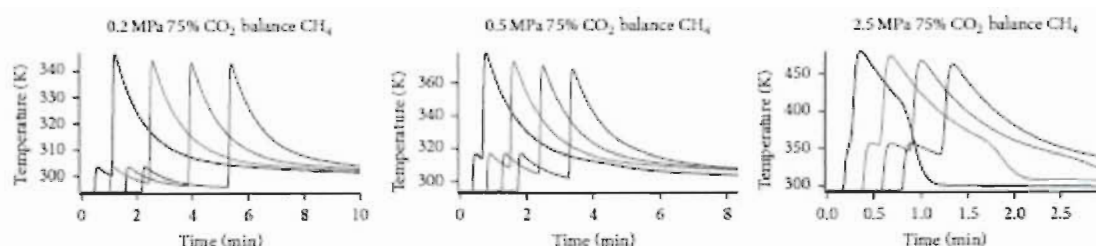


FIGURE 8: Breakthrough and temperature profiles when feed pressures and CO_2/CH_4 mixture compositions are varied. The range of feeding pressures is between 0.2 and 2.5 MPa and a range of concentration is between 25 and 75% mole fraction of CO_2 .

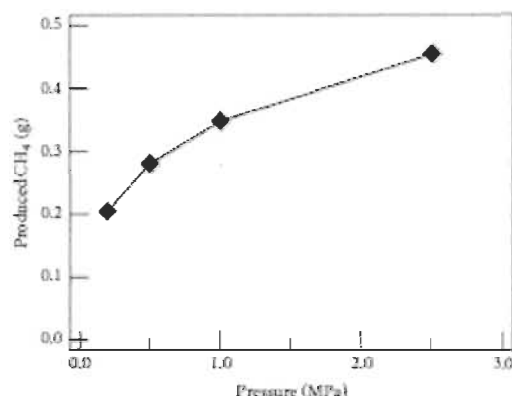


FIGURE 9: Amount of pure CH_4 obtained in a breakthrough prediction for a feed mixture containing equimolar CO_2/CH_4 mixture.

cycle, even though each cycle lasts less than that for lower feed pressures (from left to right of Figure 8). On the other hand, the amount of CH_4 produced at the specified purity with respect to the feed composition decreases with the increasing pressure. This means that more CH_4 remains in the column by the time CO_2 breaks through, as it is confirmed in a similar case for a CO_2/H_2 gas mixture [6, 29]. In a continuous process this is circumvented by adjusting the cycle time in such a way that the CH_4 loss is minimized [29].

The separation capacity of MIL-53 (Al) for CO_2 and CH_4 is between 7.8 at 0.1 MPa and 7.1 at 1.5 MPa at 294.15 K based on the selectivity correlation $S_{ij} = (n_{\text{sat},i}/y_i)/(n_{\text{sat},j}/y_j)$ [34]. These values are consistent with the values reported by Finsy et al. on the separation of an equimolar CH_4/CO_2 mixture at 303 K in a packed column with MIL-53 (Al, PVA) pellets containing 13 wt% PVA binder [17]. Selectivities calculated from pure component isotherms on the 13X zeolite [11] and the activated carbon material Norit R1 Extra [12] are 2 and 2.7 at 1 MPa compared with 5.5 for MIL-53 (Al).

5. Conclusions

To conclude, we presented a parametric study of MIL-53 aluminum terephthalate particle size, inlet pressure, mass flow

rate, and feed composition on the breakthrough of CO_2/CH_4 binary gas mixtures. Pure gas CO_2 and CH_4 adsorption isotherms on commercial MIL-53 were measured using Sieverts method and were fitted with the D-A analytical model. Using the D-A model fit parameters, binary adsorption isotherms were predicted. These isotherms agree well with the reported experimental binary isotherms measured on isotopic MIL-53 chromium terephthalate. A one-dimensional multicomponent adsorption model was used to simulate the breakthrough behavior of CO_2/CH_4 mixtures in a column packed with MIL-53 (Al). The model was initially validated by applying it to simulate the breakthrough of H_2/CO_2 mixtures reported in the literature. Experimentally measured particle size, porosity, kinetic diffusion parameters, isosteric heat, and specific heat were used in the model to increase the reliability of its predictions. In the parametric study, we considered the effect of adsorbent particle diameters (5, 20, 200, 300, 500, and 1000 μm), feed pressures (0.2, 1, and 2.5 MPa), feed flow rates (10, 25, and 50 mL/min), and inlet compositions (25%, 50%, and 75% CO_2) on the breakthrough performance. As-purchased MIL-53, with a peak particle diameter of 20 μm , was found to be less effective for separation because of the higher pressure drops. Effective separation within two minutes of the onset of flow was achieved for MIL-53 monoliths of diameters above 200 μm . We found that faster separation can be made possible by increasing the feed pressure from 0.2 MPa to 2.5 MPa and also if the starting compositions are rich in CO_2 . As higher pressure CO_2 richer stream passed through the column, more heat was generated in the column when compared with the low-feed pressure CH_4 rich stream. More CH_4 was produced per cycle at higher feed pressures, even though each cycle lasted less than that for lower feed pressures. On the other hand, increasing pressure decreases the CH_4 recovery.

Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

Acknowledgment

The authors acknowledge "National Science and Engineering Council of Canada" for the financial support.

References

- [1] J.-I. Lee, M.-K. Kim, D.-G. Lee, H. Ahn, M.-J. Kim, and C.-H. Lee, "Heat-exchange pressure swing adsorption process for hydrogen separation," *AIChE Journal*, vol. 54, no. 8, pp. 2054–2064, 2008.
- [2] A. Malek and S. Farooq, "Hydrogen purification from refinery fuel gas by pressure swing adsorption," *AIChE Journal*, vol. 44, no. 9, pp. 1985–1992, 1998.
- [3] A. M. Ribeiro, C. A. Grande, F. V. S. Lopes, I. M. Loureiro, and A. E. Rodrigues, "A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, no. 21, pp. 5258–5273, 2008.
- [4] S. U. Rege, R. T. Yang, K. Qian, and M. A. Buzanowski, "Air-prepurification by pressure swing adsorption using single/layered beds," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, no. 8, pp. 2745–2759, 2001.
- [5] R. Haghpanah, A. Majumder, R. Nilam et al., "Multiobjective optimization of a four-step adsorption process for postcombustion CO₂ capture via finite volume simulation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 11, pp. 4249–4265, 2013.
- [6] N. Casas, I. Schell, R. Blom, and M. Mazzotti, "MOF and UiO-67/MCM-41 adsorbents for pre-combustion CO₂ capture by PSA: breakthrough experiments and process design," *Separation and Purification Technology*, vol. 112, pp. 34–48, 2013.
- [7] C. A. Grande, R. Blom, A. Möller, and I. Möllmer, "High-pressure separation of CH₄/CO₂ using activated carbon," *Chemical Engineering Science*, vol. 89, pp. 10–20, 2013.
- [8] C. A. Grande, Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption, 2011.
- [9] S. Cavenati, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, C. Kienert, and U. Müller, "Metal organic framework adsorbent for biogas upgrading," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, no. 16, pp. 6333–6335, 2008.
- [10] S. Cavenati, C. A. Grande, and A. E. Rodrigues, "Separation of CH₄/CO₂/N₂ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas," *Chemical Engineering Science*, vol. 61, no. 12, pp. 3893–3906, 2006.
- [11] S. Cavenati, C. A. Grande, and A. E. Rodrigues, "Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 49, no. 4, pp. 1095–1101, 2004.
- [12] F. Dreisbach, R. Staudt, and J. U. Keller, "High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon," *Adsorption*, vol. 5, no. 3, pp. 215–227, 1999.
- [13] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, and G. Férey, "Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotypic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 39, pp. 13519–13521, 2005.
- [14] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin et al., "Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 21, pp. 6774–6780, 2008.
- [15] S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmoski, C. Wöll, and R. A. Fischer, "Selective nucleation and growth of metal-organic open framework thin films on patterned COOH/CF₃-terminated self-assembled monolayers on Au(111)," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 40, pp. 13744–13745, 2005.
- [16] H. R. Moon, J. H. Kim, and M. P. Suh, "Redox-active porous metal-organic framework producing silver nanoparticles from Ag⁺ ions at room temperature," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 8, pp. 1261–1265, 2005.
- [17] V. Finsy, L. Ma, L. Alaerts, D. E. De Vos, G. V. Baron, and J. E. M. Denayer, "Separation of CO₂/CH₄ mixtures with the MIL-53(Al) metal-organic framework," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 120, no. 3, pp. 221–227, 2009.
- [18] L. Hamon, E. Jolimaltre, and G. D. Pirngruber, "CO₂ and CH₄ separation by adsorption using Cu-BTC metal-organic framework," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 16, pp. 7497–7503, 2010.
- [19] L. Hamon, P. L. Llewellyn, T. Devic et al., "Co-adsorption and separation of CO₂-CH₄ mixtures in the highly flexible MIL-53(Cr) MOF," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 47, pp. 17490–17499, 2009.
- [20] W. Zhou, H. Wu, M. R. Hartman, and T. Yildirim, "Hydrogen and methane adsorption in metal-organic frameworks: a high-pressure volumetric study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 44, pp. 16131–16137, 2007.
- [21] A. R. Millward and O. M. Yaghi, "Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 51, pp. 17998–17999, 2005.
- [22] M. Prakash, N. Sakhavand, and R. Shahsavari, "H₂, N₂, and CH₄ gas adsorption in zeolitic imidazolate framework-95 and -100: Ab initio based grand canonical Monte Carlo simulations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 46, pp. 24407–24416, 2013.
- [23] S. R. Venna and M. A. Carreon, "Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 1, pp. 76–78, 2010.
- [24] S. Keskin, "Adsorption, diffusion, and separation of CH₄/H₂ mixtures in covalent organic frameworks: molecular simulations and theoretical predictions," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 2, pp. 1772–1779, 2012.
- [25] H. Furukawa and O. M. Yaghi, "Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 25, pp. 8875–8883, 2009.
- [26] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks," *Accounts of Chemical Research*, vol. 43, no. 1, pp. 58–67, 2010.
- [27] N. Heymans, S. Vaesen, and G. De Weireld, "A complete procedure for acidic gas separation by adsorption on MIL-53(Al)," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 154, pp. 93–99, 2012.
- [28] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, and A. Percheron-Guégan, "Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O₂C-C₆H₄-CO₂) (M = Al³⁺, Cr³⁺), MIL-53," *Chemical Communications*, vol. 9, no. 24, pp. 2976–2977, 2003.
- [29] N. Casas, I. Schell, R. Pini, and M. Mazzotti, "Fixed bed adsorption of CO₂/H₂ mixtures on activated carbon: experiments and modeling," *Adsorption*, vol. 18, no. 2, pp. 143–161, 2012.
- [30] L. Joss and M. Mazzotti, "Modeling the extra-column volume in a small column setup for bulk gas adsorption," *Adsorption*, vol. 18, no. 5–6, pp. 381–393, 2012.

- [31] K. A. G. Amankwah and J. A. Schwarz, "A modified approach for estimating pseudo-vapor pressures in the application of the Dubinin-Astakhov equation," *Carbon*, vol. 33, no. 9, pp. 1313–1319, 1995.
- [32] M. M. Dubinin and V. A. Astakhov, "Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents," *Russian Chemical Bulletin*, vol. 20, no. 1, pp. 3–7, 1971.
- [33] N. D. Hutson and R. T. Yang, "Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation," *Adsorption*, vol. 3, no. 3, pp. 189–195, 1997.
- [34] L. F. Gomez, R. Zacharia, P. Bénard, and R. Chahine, "Multi-component adsorption of biogas compositions containing CO₂, CH₄ and N₂ on Maxsorb and Cu-BTC using extended Langmuir and Doong–Yang models," *Adsorption*, vol. 21, no. 5, pp. 433–443, 2015.
- [35] E. W. Lemmon, M. L. Huber, and M. O. McLinden, *NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties—REFPROP, Version 9.1*, National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, Md, USA, 2013.
- [36] S. I. Doong and R. T. Yang, "A simple potential-theory model for predicting mixed-gas adsorption," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 27, no. 4, pp. 630–635, 1988.
- [37] M. Leva and M. Grummer, "Heat transfer to gases through packed tubes," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 40, no. 3, pp. 415–419, 1948.
- [38] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York, NY, USA, 1984.
- [39] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, NY, USA, 1987.
- [40] D. W. G. R. H. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York, NY, USA, 1999.
- [41] M. Metlikhov, K. Yusenko, and R. A. Fischer, "The adsorbate structure of ferrocene inside [Al(OH)(bdc)]_n (MIL-53): a powder X-ray diffraction study," *Dalton Transactions*, no. 4, pp. 600–602, 2009.
- [42] F. Salles, H. Jobic, T. Devic et al., "Diffusion of binary CO₂/CH₄ mixtures in the MIL-47(V) and MIL-53(Cr) metal-organic framework type solids: a combination of neutron scattering measurements and molecular dynamics simulations," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 21, pp. 11275–11284, 2013.
- [43] N. Rosenbach, H. Jobic, A. Ghofri et al., "Quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics study of methane diffusion in metal organic frameworks MIL-47(V) and MIL-53(Cr)," *Angewandte Chemie—International Edition*, vol. 47, no. 35, pp. 6611–6615, 2008.
- [44] F. A. Kloutse, R. Zacharia, D. Cossement, and R. Chahine, "Specific heat capacities of MOF-5, Cu-BTC, Fe-BTC, MOF-177 and MIL-53 (Al) over wide temperature ranges: measurements and application of empirical group contribution method," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 217, pp. 1–5, 2015.
- [45] D. Saha, R. Zacharia, L. Lafi, D. Cossement, and R. Chahine, "Synthesis, characterization and hydrogen adsorption properties of metal-organic framework Al-TCBPB," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 6, pp. 5100–5107, 2012.
- [46] E. Dundar, R. Zacharia, R. Chahine, and P. Bénard, "Performance comparison of adsorption isotherm models for supercritical hydrogen sorption on MOFs," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 363, pp. 74–85, 2014.
- [47] E. Dundar, R. Zacharia, R. Chahine, and P. Bénard, "Potential theory for prediction of high-pressure gas mixture adsorption on activated carbon and MOFs," *Separation and Purification Technology*, vol. 135, no. 1, pp. 229–242, 2014.
- [48] M. Alhamami, H. Doan, and C.-H. Cheng, "A review on breathing behaviors of metal-organic-frameworks (MOFs) for gas adsorption," *Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 3198–3250, 2014.
- [49] R. Zacharia, D. Cossement, L. Lafi, and R. Chahine, "Volumetric hydrogen sorption capacity of monoliths prepared by mechanical densification of MOF-177," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 11, pp. 2145–2151, 2010.
- [50] C. A. Grande, "Advances in pressure swing adsorption for gas separation," *ISRN Chemical Engineering*, vol. 2012, Article ID 982934, 13 pages, 2012.
- [51] R. Sabouni, H. Kazemian, and S. Rohani, "Mathematical modeling and experimental breakthrough curves of carbon dioxide adsorption on metal organic framework CPM-5," *Environmental Science & Technology*, vol. 47, no. 16, pp. 9372–9380, 2013.

6.3 Présentation du troisième article

« Direct, simultaneous measurement of CH₄/CO₂ binary adsorption isotherms, diffusivity and isosteric heats on IRMOF-1 by CD₄/¹³CO₂ isotope exchange »

Article soumis pour publication dans la revue Journal of American Chemical Society le 15 septembre 2015.

La disponibilité de données expérimentales de l'adsorption de mélanges de gaz est primordiale pour l'évaluation et le design des systèmes de séparation de mélanges de gaz par PSA. L'information présentement disponible dans la littérature scientifique est fractionnaire et limitée, particulièrement pour les nouveaux adsorbants comme le MOFs.

La technique d'échange d'ions (IET) est une méthode expérimentale qui permet l'étude détaillée de l'adsorption de mélanges gazeux sur des matériaux microporeux, car elle permet de mesurer simultanément et directement les isothermes d'adsorption binaires, la cinétique des processus d'adsorption et les chaleurs isostériques d'adsorption. La technique d'échange d'ions peut être utilisée pour des échantillons d'adsorbant d'environ ~ 1 g. Dans cet article nous présentons les résultats de mesures d'isothermes d'adsorption de mélanges gazeux à l'équilibre, les coefficients de diffusion de chaque composante et les chaleurs d'adsorption pour un mélange CO₂ / CH₄ équimolaire sur le IRMOF-1. Le composé IRMOF-1 présente une sélectivité très élevée pour adsorber le CO₂ à partir d'un mélange équimolaire.

Nos résultats indiquent de façon concluante que la séparation entre le CO₂ et CH₄ est due à la sélectivité thermodynamique sans contribution significative de la sélectivité cinétique, l'adsorption est principalement dû aux effets de la polarizabilité du matériel entre l'adsorbant-adsorbat (moment quadripolaire très haut du CO₂, 2.998⁻²⁷ esu cm², comparé au CH₄ 0 esu cm²) (Hirschfelder *et al.* 1954), et la contribution des paramètres cinétiques comme le diamètre de molécule de l'adsorbat et de l'aperture de pore de l'adsorbant ont une contribution minimale à la sélectivité du CO₂ sur le CH₄ pour le IRMOF-1. Les résultats démontrent aussi que les isothermes d'adsorption binaires mesurées sur l'IRMOF-1 sont en accord avec les prédictions du modèle analytique d'adsorption à plusieurs composantes de Doong-Yang (DYM).

Les coefficients d'autodiffusion du CH_4 et du CO_2 dans le mélange binaire sont obtenus en faisant une régression à l'aide du modèle LDF (LDF linear Driving Force). Les isothermes d'adsorption binaires mesurées sont lissées à l'aide de la fonction du potentiel de Toth (TPF) et ses paramètres sont utilisés afin de calculer la chaleur isostérique d'adsorption.

Direct, simultaneous measurement of CH₄/CO₂ binary adsorption isotherms, diffusivity and isosteric heats on IRMOF-1 by CD₄/¹³CO₂ isotope exchange

Luis Fernando Gomez, Daniel Cossement, Richard Chahine, Pierre Benard and Renju Zacharia*

Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, P.O. Box 500, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada

Supporting Information Placeholder

ABSTRACT: Isotope exchange technique (IET) is a unique experimental approach to study multicomponent adsorption on microporous materials as it allows simultaneous and direct measurement of binary adsorption isotherms, sorption kinetic and isosteric heats of adsorption in a single experiment. Here we use IET to measure the equilibrium sorption, transient kinetics and adsorption heats of equimolar CH₄/CO₂ mixture on IRMOF-1. IRMOF-1 has a very high selectivity to adsorb CO₂ from an equimolar mixture; our results conclusively indicate that the separation between CH₄ and CO₂ arises due to thermodynamic selectivity with no significant contribution from kinetic selectivity.

Industrial separation processes are driven largely by the utilization of highly energy intensive thermal separation techniques, such as fractional and vacuum distillation. These processes currently account for about 30 % of total used process energy.¹ Development of alternative separation technologies based on sorbents and membranes can improve the energy efficiency and cost savings, and reduce the waste and greenhouse gas emission which are critical for the separation industries' long term sustainability. Metal-organic frameworks (MOFs), owing to their customizable porosity, pore aperture, and functionalities, are emerging as candidate adsorbent materials for storage,² separation,³ purification,⁴ removal of volatile organic compounds,⁵ heterogeneous catalysis,⁶ etc. By tuning the pore aperture and functional groups of MOFs, optimal thermodynamic and kinetic separation can be realized.⁷

Mixture adsorption isotherms, selectivity, self-diffusivities and adsorption isosteric heats on MOFs are considered to be the most relevant equilibrium and transient characteristics that guide proper adsorbent selection for adsorptive

separation applications. These key parameters are also required to develop dynamic separation process models like pressure swing adsorption⁸ and membrane separation.⁹ Although a large database of pure gas isotherms and diffusion coefficients on MOFs is available, a similar extensive data set for mixture adsorption is not available. As the direct measurements of mixture adsorption isotherms is challenging, most of the reported mixture adsorption isotherms are obtained by applying analytical or numerical adsorption models to experimental pure gas isotherms.¹⁰ Likewise, the mixture transport properties are obtained indirectly from combined quasi-elastic neutron scattering/molecular dynamics simulations¹¹ or nuclear magnetic resonance spectroscopy.¹² Despite the unique strengths of these methods, they do not allow simultaneous measurements of transient and equilibrium properties; equilibrium properties should be measured independently using indirect techniques. Moreover, these methods are extremely sensitive to sample to sample variations.¹³ Direct simultaneous measurements of equilibrium and transient properties of MOFs using a single measurement system even though preferable, is not available till date.

In this communication, we report the direct, simultaneous measurement of binary adsorption isotherms, selectivity, mixture self-diffusivity and adsorption isosteric heats of equimolar mixture of CH₄ and CO₂ adsorbed in a prototypical MOF: IRMOF-1. A truly isothermal measurement system known as isotope exchange technique,¹³ specially designed to measure mixture adsorption equilibrium and sorption kinetics of up to ~ 1 g MOF samples is used for our studies. The measured binary adsorption isotherms on IRMOF-1 agree very well with those obtained from the analytical Doong-Yang multicomponent adsorption model (DYM).¹⁴ The self-diffusivities of CH₄ and CO₂ in the binary mixture are obtained by fitting the measured fractional uptake with the linear driving force (LDF) model.¹⁵

The measured binary adsorption isotherms are fitted with the Toth potential function (TPF). The fit parameters are used to calculate the isosteric heat of adsorption.

The steps in IET method as schematically shown in Figure 1 consists of 1) equilibrating a previously out gassed adsorbent with a gas mixture of known composition, 2) dosing the initially equilibrated system with an isotopic gas mixture at the same pressure, temperature and composition as that of the initially equilibrated system to drive an isotope exchange until a new adsorption equilibrium is reached and 3) analyzing the evolution of the new gas-phase equilibrium of normal and isotopic gases using a quadrupole mass spectrometer. As both the dosing isotopic gas mixture and main normal gas mixture have identical pressure, temperature and molar compositions, but differ only in their isotopic fractions, a chemical potential driving force for transport is created for the different isotopic species of component i until a new isotopic equilibrium state is created. The theoretical framework upon which the IET data is analyzed is provided by Rynders *et al.*¹³ The method assumes that a gas and its isotopes have same selectivity for a given adsorbent. Furthermore, the analysis of IET data requires the real gas densities of isotopes of CD_4 and $^{13}\text{CO}_2$ which we assume same as those of CH_4 and CO_2 , respectively

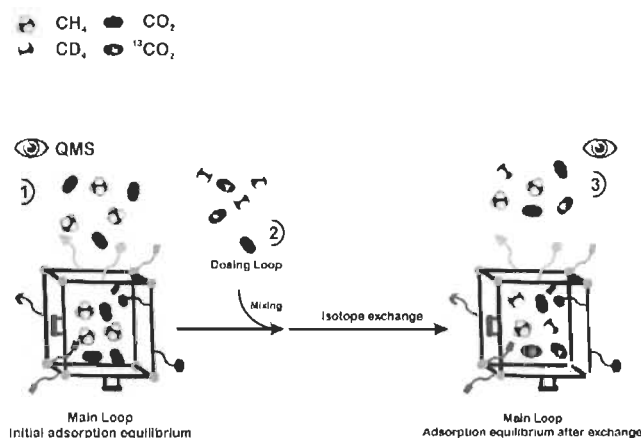


Figure 1. A scheme of steps involved in isotope exchange technique: 1) the adsorbent is equilibrated with the mixture containing CH_4 and CO_2 , 2) the initially equilibrated gas-phase is made into contact with an isotopic mixture of CD_4 and $^{13}\text{CO}_2$ and 3) the temporal evolution of the isotopic gas exchange between the adsorbed and gas phase is monitored until a new equilibrium is reached.

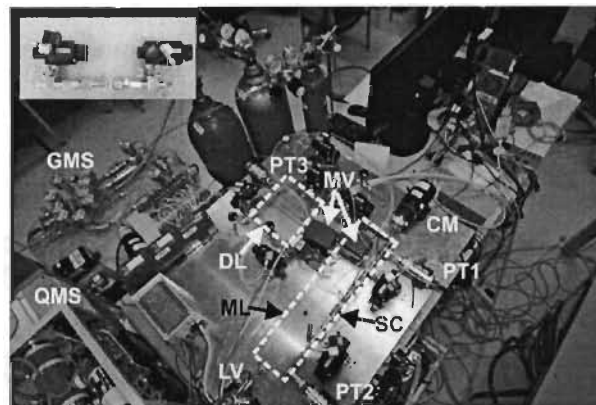


Figure 2. Isotope exchange test bench. The legends and details of the experimental system are given in the supplementary information. A specially designed normally closed sample cell allows loading the sample inside a glove box work station and transfer to IET system with minimum contamination.

The IRMOF-1 was synthesized by using benzene terephthalic acid (+99%, from Aldrich) and zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 99.5%, Aldrich) and dimethylformamide.¹⁶ Thermally activated sample has a BET specific surface area is $3570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. For binary adsorption isotherm measurements, $\sim 1 \text{ g}$ of IRMOF-1 was loaded into the sample cell of isotope exchange test bench (Figure 2). A pre-mixed equimolar gas mixture of CH_4/CO_2 (Praxair) was then equilibrated with the sample at 294 K. The gas phase composition of the equilibrated system was analyzed by withdrawing a small amount of gas into a quadrupole mass spectrometer. The equilibrated system is subsequently dosed with an isotopic gas mixture ($\text{CD}_4/^{13}\text{CO}_2$) having identical pressure, temperature and molar composition. The isotope mixtures are made with pure isotopes (Cambridge Isotope Laboratories) mixed in a stand-alone gas mixing system.¹⁷ After each pressure equilibrium points, additional CH_4/CO_2 gas mixture was introduced into the measurement system and was mixed with the isotopic gas mixture; the process was repeated to collect the complete binary isotherm up to 6 bar.

The Gibbisan surface excess (GSE) for each component at a given pressure, temperature and concentration is determined from:¹³

$$n_i^m(P, T, y_i) = (V\rho y_i) \times \frac{y_{ij}^{**} - y_{ij}^{*\infty}}{y_{ij}^{**} - y_{ij}^{*0}} \quad (1)$$

where, V is the total specific main loop volume, ρ gas phase density at P and T , y_{ij}^{**} Gas phase mole fraction of j^{th} isotope of component i after mixing between dosing and main loop gas at $t = 0$, $y_{ij}^{*\infty}$ gas phase mole fraction of j^{th} isotope of component i at $t = \infty$, y_{ij}^{*0} gas phase mole fraction of j^{th} isotope of component i in the initial saturating gas. y_{ij}^{*0}

is determined from the average of initial gas from the main and dosing loops weighted using the respective volumes.¹³ Figure 3 shows the binary adsorption isotherms of equimolar CH₄/CO₂ mixture on IRMOF-1 at 294 K for pressure between 1 and 6 bar. The measured excess is converted to absolute adsorption using the density of pure liquid at saturated or boiling point at ambient pressure which is assumed to be constant irrespective of the pressure.¹⁸ A definite advantage of IET compared to the traditional volumetric or gravimetric method is that, during exchange of isotopes net heat is neither liberated nor absorbed; so the process is truly isothermal and will not affect the kinetics.

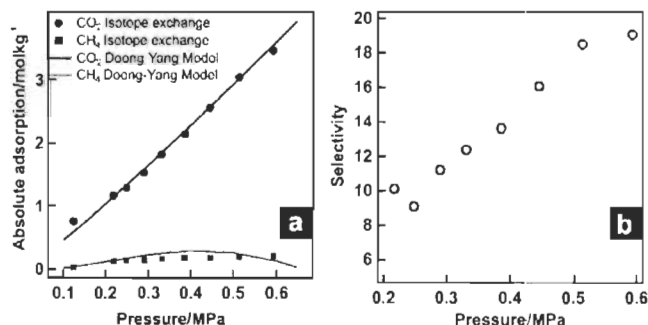


Figure 3. Panel a. Symbols gives the binary adsorption isotherms of CH₄/CO₂ on IRMOF-1. The lines give the isotherms predicted using the DYM. In the panel b, the selectivity of IMROF-1 to CO₂ is presented.

The lines in the left panel are the binary gas isotherms predicted using the DYM.¹⁴ The parameters used for the DYM are obtained by fitting the pure-gas isotherms with Dubinin-Astakhov analytical model.¹⁴ The required fit parameters are given in the Supplementary information. The model describes the adsorption on CO₂ with a reasonable precision while it over slightly predicts that of CH₄. The DYM fits the experimental data quite well with a standard error of estimate of 0.04 and 0.51 for CO₂ and CH₄. In the right panel of Figure 3, the experimental selectivity, S_{CO_2} of IRMOF-1 to adsorb CO₂ from an equimolar binary mixture is given (Eq. 2).¹⁹ IRMOF-1's selectivity increases with the P up to around 5 bar after which it shows a tendency to form a plateau.

$$S_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} y_{CH_4}}{n_{CH_4} y_{CO_2}} \quad (2)$$

To measure the binary CH₄/CO₂ self-diffusivities on IRMOF-1, the temporal evolution of the concentrations of CD₄ and ¹³CO₂ were measured at the same time equilibrium adsorption is measured. Symbols in Figure 4 show typical fractional uptake of CD₄ and ¹³CO₂ from the onset of mixing.

The conditions for the equilibrium state of this experiment were, $P = 0.62$ bar, $T = 294$ K, $y_{CO_2} = y_{CH_4} = 0.50$. The corresponding equilibrium surface excesses for CO₂ and CH₄ were respectively, 0.37 and 0.01 mol kg⁻¹. The fractional uptakes of methane and carbon dioxide are calculated using Eq. 3:¹³

$$f_{ij}^*(t) = [(y_{ij}^{**} - y_{ij}^*(t))]/[(y_{ij}^{**} - y_{ij}^{*\infty})] \quad (3)$$

where, y_{ij}^{**} is the gas phase mole fraction of j^{th} isotope of component i at time t .

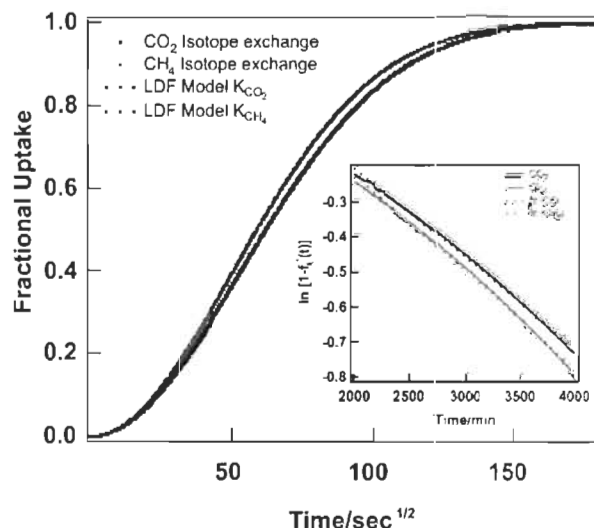


Figure 4. Fractional uptake of CD₄ and ¹³CO₂ for equimolar mixtures on IMROF-1. Broken lines represent the fit using linear driving force model. Inset is the LDF plot of $\ln(1-f_{ij}^*(t))$ vs. time.

The broken lines in Figure 4 gives the fractional uptake from the LDF model. In the inset logarithm of $1-f_{ij}^*(t)$ is plotted vs time is given. Slope of the plot is equal to $-k_{ij}^* a_{ij}$, where k_{ij}^* is the self-diffusivity and $a_{ij} = (y_{ij}^{**} - y_{ij}^{*0})/(y_{ij}^{*\infty} - y_{ij}^{*0})$. The fractional uptake shows that both CH₄ and CO₂ reach the equilibrium state at almost the same time. The self-diffusivity of CH₄ and CO₂ obtained by the fitting the fractional uptake with the LDF model are 8×10^{-13} m²s⁻¹ and 7.4×10^{-13} m²s⁻¹, so methane diffusion in IRMOF-1 is slightly faster than the diffusion of CO₂. To determine if this diffusivity is affected by the gas-phase composition of the binary mixtures, a second measurement was done for gas phase mole fractions of 75% CH₄/25% CO₂. For this test, the equilibrium state variables were $P = 6.9$ bar, $T = 294$ K, $y_{CO_2} = 0.25$, $y_{CH_4} = 0.75$. The corresponding equilibrium surface excesses for CO₂ and CH₄ were respectively, 2.85 and 1.25 mol kg⁻¹. Here also, we find the diffusivities of CH₄ only slightly

higher than that of CO₂ (Table 1). These values agree with diffusivities reported in other nanoporous materials.^{11,20}

Slightly faster diffusion of CH₄ compared to CO₂ is due to the former's smaller size (molecular diameter of CH₄ is 4.36 Å while that of CO₂ is 5.12 Å) and mass. Nevertheless, they are both small compared to the pore apertures (16.97 Å) of IRMOF-1. So, both molecules experience similar resistance to diffuse through the pores of IRMOF-1.

Table 1. Diffusivities of CH₄ and CO₂ for 50:50 and 75:25 compositions.

	CH ₄ :CO ₂	Diffusivity (m ² s ⁻¹)
CH ₄	50:50	8 × 10 ⁻¹³
CO ₂	50:50	7.4 × 10 ⁻¹³
CH ₄	75:25	1.16 × 10 ⁻¹²
CO ₂	75:25	9.4 × 10 ⁻¹³

To obtain the mixture isosteric heats of CO₂ and CH₄ on IRMOF-1 we use the Tóth's adsorption model and Polanyi's potential theory, derived by Whittaker *et al.*²¹ This method known as Tóth's potential function method requires only a single adsorption isotherm in contrast to the Clausius Clapeyron approach. Isosteric heat in TPF is given by:

$$Q_{Toth} = RT \ln \left(\frac{p^{sat}}{p} \times (bP)^m \right) + \lambda + zRT. \quad (4)$$

p^{sat} is the saturation pressure which is determined from the critical temperature and pressures of the gases. λ is the heat of vaporization of CO₂ and CH₄ which are respectively 16.7 and 8.6 kJ mol⁻¹.^{22,23} We set $z = 1$ assuming ideal behavior for gases. b and m are fit parameters from the Tóth adsorption fit (See the supplementary information for more details).

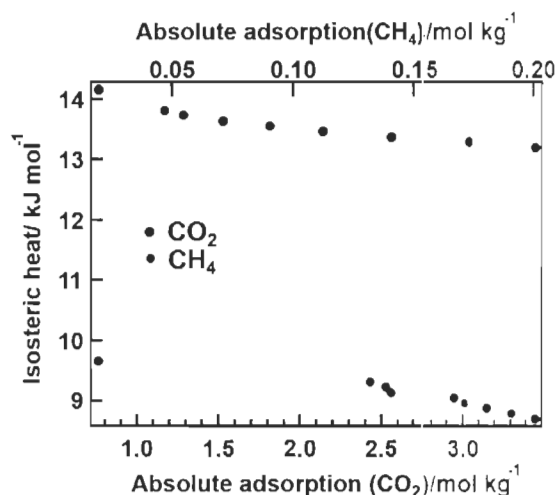


Figure 5. Isosteric heat of adsorption of CO₂ and CH₄ on IRMOF-1 determined from the binary adsorption isotherms using TPF method.

Figure 5 shows the mixture isosteric heats of CH₄ and CO₂. The isosteric heats found here are very close to those for the respective pure gas adsorption measured using calorimetric methods. These data clearly indicate that adsorption of CO₂ on IRMOF-1 is thermodynamically more favorable than that of the adsorption of CH₄. CO₂ molecules with their large quadrupole moment interact more strongly with IRMOF-1.²⁴ Thus, in IRMOF-1, the separation between CH₄ and CO₂ arises due to thermodynamic selectivity with no significant contribution from kinetic selectivity.

In conclusion, we have used a unique truly isothermal technique, –the isotope exchange technique (IET) method to simultaneously and directly measure the binary adsorption isotherms, selectivity, self-diffusivity and mixture isosteric heats of equimolar CH₄/CO₂ mixture on IRMOF-1. A key advantage of this method is that it involves exchange of already equilibrated gas mixture with isotopic gas mixture, a net process which is truly isothermal. The measured isotherms fit well with the binary adsorption isotherms predicted by Doong-Yang multicomponent adsorption model. IRMOF-1 has a high selectivity of 20 for CO₂. Self-diffusivity measurement indicates that both CO₂ and CH₄ experience similar resistance to diffuse through the pores of IRMOF-1. The self-diffusion of CO₂ and CH₄ as gas mixtures into the IRMOF-1 cavity can be described by the LDF Diffusion model. The diffusivities of CH₄ and CO₂ in a gas mixture seem not to be greatly affected by the presence of each other. Isosteric heat of adsorption of CO₂ is ~1.5 times larger than that for CH₄. The results of this study suggest that the adsorptive separation of CO₂/CH₄ by IRMOF-1 arises due to the thermodynamic selectivity.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Supporting Information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. Detailed experimental procedures, calibration data and fit parameters.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Corresponding author E-mail: renju.zacharia@uqtr.ca

Notes

The authors declare no competing financial interests.

ACKNOWLEDGMENT

Authors wish to thank Natural Sciences and Engineering Research and Air Liquide for financial support for the work carried out in this communication.

REFERENCES

- (1) Ognisty, T. P. *Chemical Engineering Progress*; (United States); Volume: 91:2 1995, 40.
- (2) Millward, A. R.; Yaghi, O. M. *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, 17998.
- (3) Hamon, L.; Llewellyn, P. L.; Devic, T.; Ghoufi, A.; Clet, G.; Guillermin, V.; Pirngruber, G. D.; Maurin, G.; Serre, C.; Driver, G.; Beek, W. v.; Jolimaître, E.; Vimont, A.; Daturi, M.; Férey, G. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131, 17490.
- (4) Banu, A.-M.; Friedrich, D.; Brandani, S.; Düren, T. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, 52, 9946.
- (5) Montoro, C.; Linares, F.; Quartapelle Procopio, E.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Galli, S.; Masciocchi, N.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. *Journal of the American Chemical Society* 2011, 133, 11888.
- (6) Shultz, A. M.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131, 4204.
- (7) Yang, Q.; Wiersum, A. D.; Jobic, H.; Guillermin, V.; Serre, C.; Llewellyn, P. L.; Maurin, G. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115, 13768.
- (8) Casas, N.; Schell, J.; Blom, R.; Mazzotti, M. *Separation and Purification Technology* 2013, 112, 34.
- (9) Huang, K.; Li, Q.; Liu, G.; Shen, J.; Guan, K.; Jin, W. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2015.
- (10) Dundar, E.; Zacharia, R.; Chahine, R.; Bénard, P. *Separation and Purification Technology* 2014, 135, 229.
- (11) Salles, F.; Jobic, H.; Devic, T.; Guillermin, V.; Serre, C.; Koza, M. M.; Férey, G.; Maurin, G. *The Journal of Physical Chemistry C* 2013, 117, 11275.
- (12) Jost, S.; Bär, N.-K.; Fritzsche, S.; Haberlandt, R.; Kärger, J. *The Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102, 6375.
- (13) Rynders, R. M.; Rao, M. B.; Sircar, S. *AIChE Journal* 1997, 43, 2456.
- (14) Doong, S. J.; Yang, R. T. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1988, 27, 630.
- (15) Mohr, R. J.; Vorkapic, D.; Rao, M. B.; Sircar, S. *Adsorption* 1999, 5, 145.
- (16) Poirier, E.; Chahine, R.; Bénard, P.; Laf, L.; Dorval-Douville, G.; Chandonia, P. A. *Langmuir* 2006, 22, 8784.
- (17) Zacharia, R.; Lefebvre, B.; Cossement, D.; Chahine, R. *Separation and Purification Technology* 2013, 118, 639.
- (18) Grande, C. A.; Blom, R.; Möller, A.; Möllmer, J. *Chemical Engineering Science* 2013, 89, 10.
- (19) Hamon, L.; Jolimaître, E.; Pirngruber, G. D. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010, 49, 7497.
- (20) Zhao, Z.; Li, Z.; Lin, Y. S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009, 48, 10015.
- (21) Whittaker, P. B.; Wang, X.; Regenauer-Lieb, K.; Chua, H. T. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013, 15, 473.
- (22) Giaque, W. F.; Egan, C. J. *The Journal of Chemical Physics* 1937, 5, 45.
- (23) Colwell, J. H.; Gill, E. K.; Morrison, J. A. *The Journal of Chemical Physics* 1963, 39, 635.
- (24) Finsy, V.; Ma, L.; Alaerts, L.; De Vos, D. E.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. *Microporous and Mesoporous Materials* 2009, 120, 221.

Direct measurement of CH₄/CO₂ binary adsorption isotherms and mixed gas adsorption kinetics using the isotope exchange method

Supplementary Data:

We are including the description of the method, used for the measurement of the binary adsorption isotherms and mixture diffusivities of CO₂/CH₄ mixtures on IRMOF-1, the isotope exchange technique developed by Sircar *et al.*

Description of the experimental setup and procedure

The experimental setup and the data collection method are similar to those used by Rynder *et al.* 1997¹. It consists of a loop for recirculating the gas passing by an adsorption cell, the setup is described in Figure 1. The main loop consists of an adsorbent sample cell with valves V1 and V2, a gas circulating magnetic pumps, two multiport valves (A and B), and two pressure transducers P1 and P2 which measure gas-phase pressures at the inlet and outlet of the adsorption sample cell. A third pressure transducer P3 measures the dosing loop pressure. The temperature of the adsorbent in the chamber can be measured by a thermocouple (TC). A mass spectrometer Pfeiffer GD320 monitors a very small quantity of gas from the main loop for analysis of isotope concentrations in the gas phase. A dosing loop of known volume is attached to the multiport valve B for introducing the dosing gas into the main loop. The entire setup is inside an automatic controlled temperature room with a temperature control of 0.5°C. The specific void volume of the main and the dosing loop was measured by expanding helium at a higher pressure from the main loop to the sample cell and from the main loop to the dosing loop at measuring the pressure and temperature at each stage in order to find the gas density from the NIST Standard reference database ². The procedure is as follows first we measured the pressure after the expansion from the volume of the main loop minus the sample cell volume to the empty cell, second the same procedure but at introducing steel balls on the sample cell and third with the adsorbent in place. We calculate first the volume of the stainless steel beads by

$$V_b = \frac{M_B}{\rho_{steel}}$$

Where the M_B is the mass of the steel beads and ρ_{steel} is the stainless steel density, both values are known. The volume of the steel beads is used as a parameter of reference to calculate the main loop volume, with the helium expansion on the dosing and the main loop volume, which finally we will use it as a parameter in order to calculate the skeletal density of the MOF-5.

Then we proceed to calculate the volume of the main loop excluding the volume of the sample cell

$$V_{ML} - V_{SC} = \frac{V_B}{r_1 - r_2}$$

Where V_{ML} is the volume of the main loop, V_{SC} the volume of the sample cell, r_1 density ratio before and after expansion from the main loop volume to the sample cell volume with empty volumes r_2 density ratio before and after expansion from the main loop volume to the sample cell volume, sample cell volume filled with stainless steel beads and r_3 density ratio before and after expansion from the main loop volume to the sample cell volume, sample cell volume with a certain amount of the regenerated adsorbent in place.

$$r_1 = \frac{\rho_i}{\rho_{f \text{ empty volume}}} \quad r_2 = \frac{\rho_i}{\rho_{f \text{ filled with SS beads}}} \quad r_3 = \frac{\rho_i}{\rho_{f \text{ filled with MOF-5}}}$$

Where ρ_i is the density evaluated at P and T before the helium expansion and ρ_f is the density evaluated at P and T after the helium expansion.

The total volume of the main loop is determined by:

$$V_{MLT} = (V_{ML} - V_{SC}) \times r_1$$

And the volume of the dosing loop V_{DL} , is calculated with density ratio of the gas expansion from the total main loop to the dosing loop r_4

$$V_{DL} = V_{MLT} * r_4$$

The void volume V_{void} and the skeletal density ρ_{sk} are calculated by:

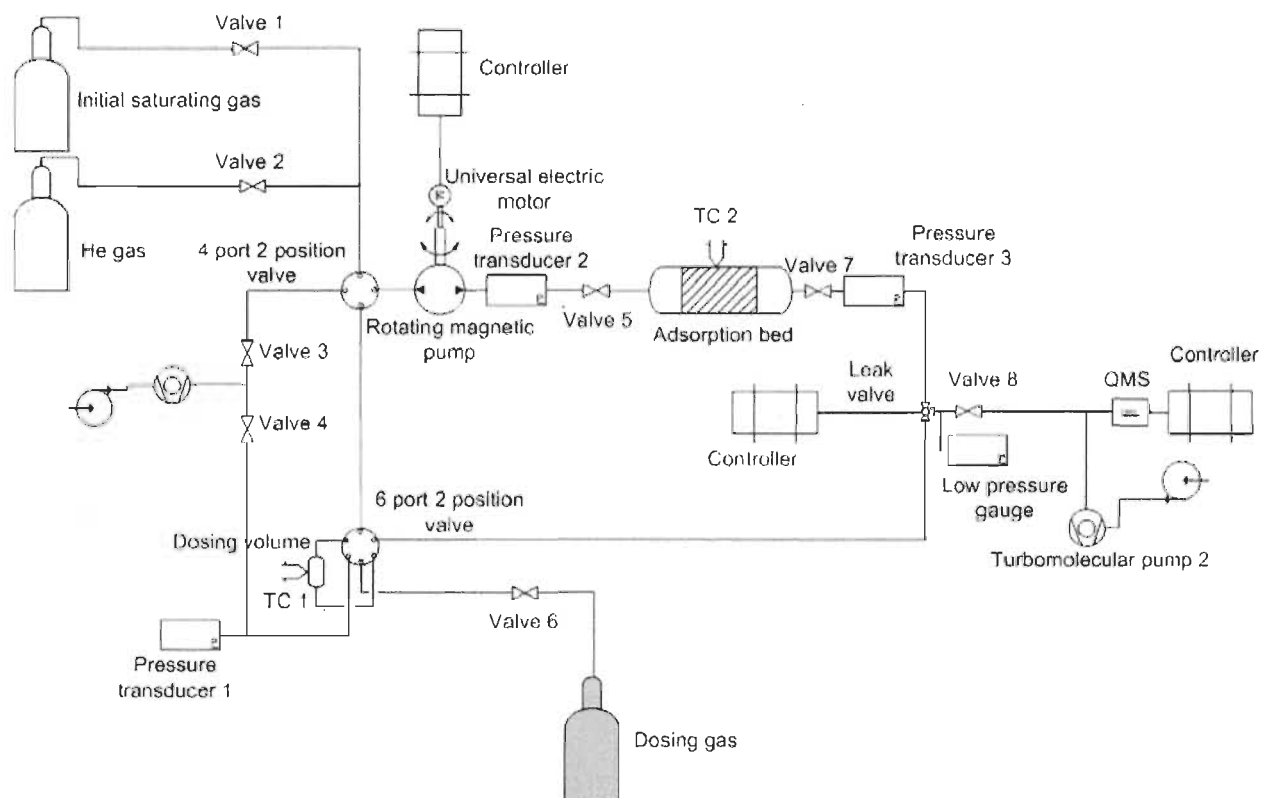
$$V_{void} = V_{MLT} \times r_3 \quad \rho_{sk} = \frac{m_{MOF}}{(V_{MLT} - V_{void})}$$

Where m_{MOF} is the known quantity of the mass of the MOF-5 inside the sample cell.

The certain amount of the regenerated adsorbent was packed into the sample cell chamber under an inert Argon atmosphere inside a glove box and then the chamber was connected to the main loop with valves V1 and V2 and closed. The Argon was purged out of the chamber at opening valves V1 and V2 by first pumping to vacuum the entire system during one hour and then by flowing inert helium through multiport valves A and B and the main loop.

The main loop was then evacuated and the pure and multicomponent saturating gas at P , T , and y_i was introduced into the main loop through valve A. The flow of this gas through the system was done until the adsorbent was saturated with the inlet gas. The isotopic mole fractions of component i of the saturating gas (y_{ij}^{*0}) were measured by the mass spectrometer. The pump was started and the gas in the main loop was circulated at a rate above 400 cc/min⁻¹. The dosage loop was then filled with another pure gas or mixture at P , T and y , through valve B. The isotope mole fractions of component i in the dosage loop gas (y_{ij}^{*d}) were taken. Finally, the dosage loop was connected with the main loop, this it is defined at time zero (time $t = 0$), through valve B and the entire gas (specific volume $V = V_{MLT} + V_{DL}$) in the system was circulated over the adsorbent. The changes in the gas-phase mole fractions of the isotopes of component i [$y_{ij}^*(t)$] were monitored as functions of the time using the mass spectrometer until they reached constant values of the gas mol fraction ($y_{ij}^*(t)$). About 50 s was the established time required to mix both loop gases.

The pressure drop due to the adsorbent in the cell was considered negligible for this study based on the reading of the pressures transducers P1 and P2 of the main loop ($\Delta P < 0.15$ psi), which values for all cases presented similar values.



S1 Isotope exchange technique setup

Characterization of the IRMOF-1:

The IRMOF-1 was synthesized and characterized at our institute, the properties of the material reported the values of a BET surface area of $3570 \text{ m}^2/\text{g}$ ³ the rest of the properties are reported on table 1. The IET was used to measure the binary gas adsorption isotherms for an equimolar CO_2/CH_4 mixture at $(T) 294.15 \text{ K}$ on the adsorbent IRMOF-1. Figure 2 summarizes the results and shows the comparison with the prediction of the multicomponent adsorption model, the binary gas isotherms are fitted with model Doong –Yang model (DYM) a multicomponent model based on the parameters of the pure gas isotherms of the Dubinin Asthakov model, the details of the models are reported somewhere else⁴. Reported values of the DYM parameters are reported on table 2.

Parameter	Values
BET Surface area (m ² /g):	3570
Particle Size Distribution (μm)	2-4
Bulk Density (g/cm ³):	191
Skeletal Density (g/ml)	1.988
Micropore volume (cm ³ /g)	0.191
Total porosity ϵ_t	0.92
Bed porosity ϵ_b	0.73

S2 IRMOF-1 properties

For describing the multicomponent adsorption isotherms, we use the Doong-Yang Model. The DYM is based on the pure gas isotherms D-A model parameters reported in table S3. The DYM adsorption model for a multicomponent mixture is given by:

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{RT}{\epsilon} \ln \frac{p_s}{p} \right)^n \right] \quad (9)$$

For binary gas adsorption, the respective amount of each adsorbed components are given by:

$$V_1 = (V_{01} - V_2) \exp \left[- \left(\frac{RT}{\epsilon_1} \ln \frac{p_{s1}}{p_1} \right)^{n1} \right] \quad (10)$$

$$V_2 = (V_{02} - V_1) \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_2} \ln \frac{p_{s2}}{p_2} \right)^{n_2} \right] \quad (11)$$

Eqs. 10 and 11 can be written as:

$$V_1 = \frac{A_1(V_{01} - V_{02}A_2)}{1 - A_1A_2} \quad (12)$$

and

$$V_2 = \frac{A_2(V_{02} - V_{01}A_1)}{1 - A_1A_2} \quad (13)$$

by substituting

$$A_1 = \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_1} \ln \frac{p_{s1}}{p_1} \right)^{n_1} \right] \quad (14)$$

and

$$A_2 = \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_2} \ln \frac{p_{s2}}{p_2} \right)^{n_2} \right]. \quad (15)$$

In Eqs 10-12 V_{0i} is the limiting micropore volume of component i and V_i the volumetric amount of adsorbate for each component. For converting the experimental isotherms between molar and volume units, the following expressions are used:

$$q_i^* = \frac{V_a}{V} \quad (16)$$

$$V_a = V_{ls,nbp}$$

$$T < T_{nbp} \quad (a)$$

$$V_a = V_c - (V_c - V_{ls,nbp}) \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_{nbp}} \right)$$

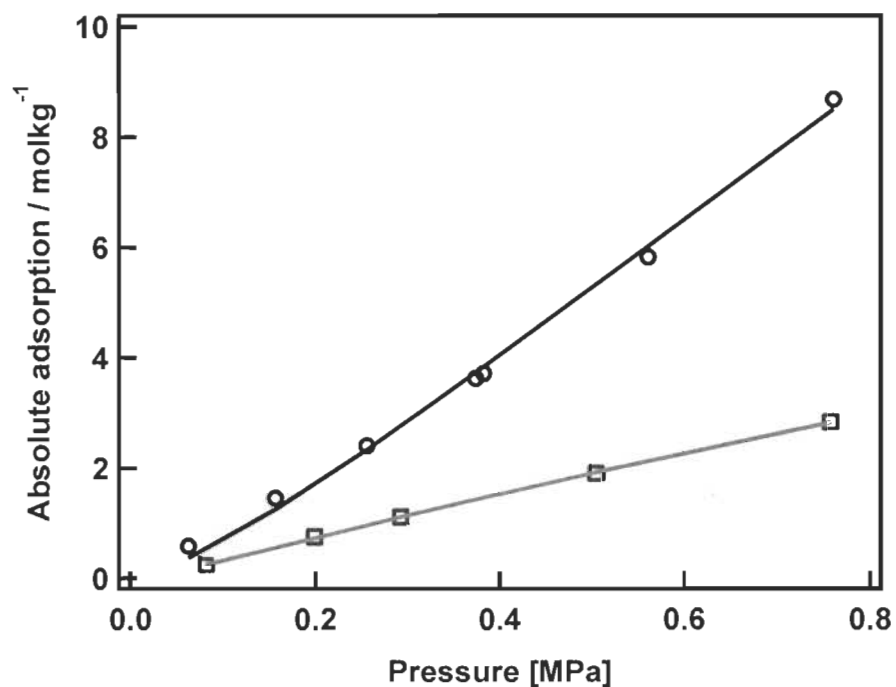
$$T_{nbp} \leq T < T_c \quad (b) \quad (17)$$

$$V_a = V_c T_r^{0.6}$$

$$T > T_c \text{ (c)}$$

Further details of DYM are available in Doong and Yang, Rege and Yang^{5 6} and the authors' previous work⁴.

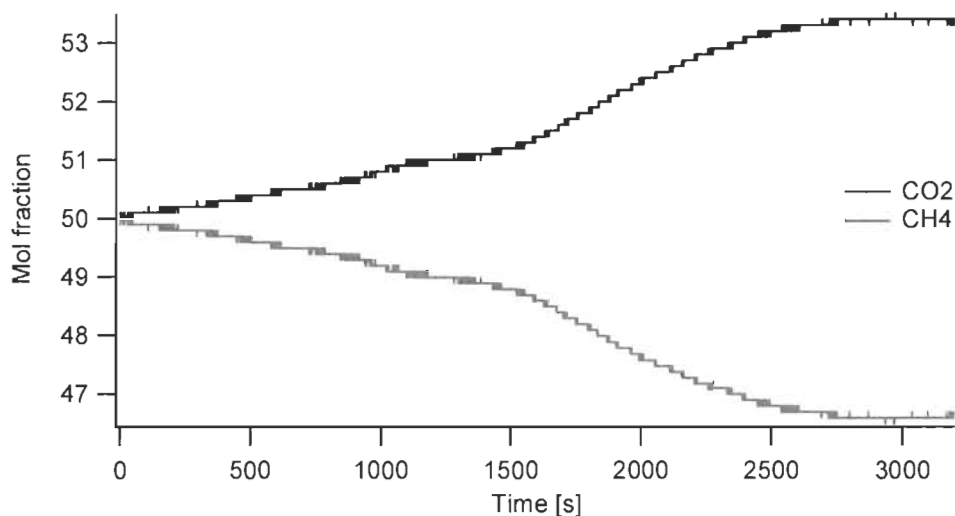
Parameter	CH ₄	CO ₂
n_{max} [mol/kg]	4.72	51.61
ε [J/mol]	10834	3285
P_s [MPa]	34.6	6.2
n_i	4.65	1.3



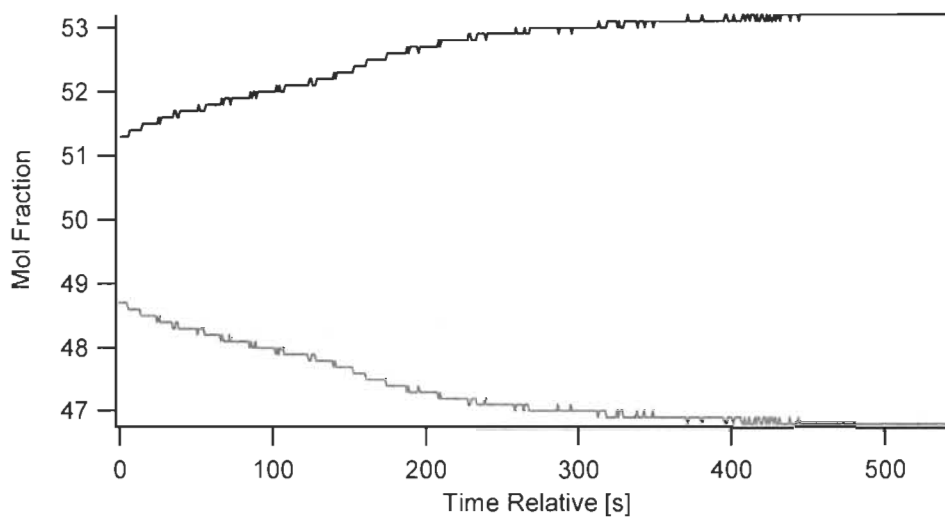
S3 DA parameters for the adsorption of pure gases on MOF-5 and CH₄, CO₂ pure gas isotherms

Following graphs are the Raw mass spectrometer signal of mass 44 (CO₂) and mass 15 (CH₄).

The images S4 and S5 show the progress of monitoring of the molar fraction of the components of the gas mixture, the mol fraction increases gradually from time zero (when time enters in contact with the adsorbent) until the gas mixture reaches the equilibrium with the adsorbent. For the equimolar mixture, S4 presents 2 steps first one correspond to for y_{ij}^{*0} and second for the $y_{ij}^{*\infty}$ value at equilibrium see S5 detail.



S4 mol fraction of the gas phase: y_{ij}^{*0} for the case equimolar mixture CH₄/CO₂ Pressure 48 psi

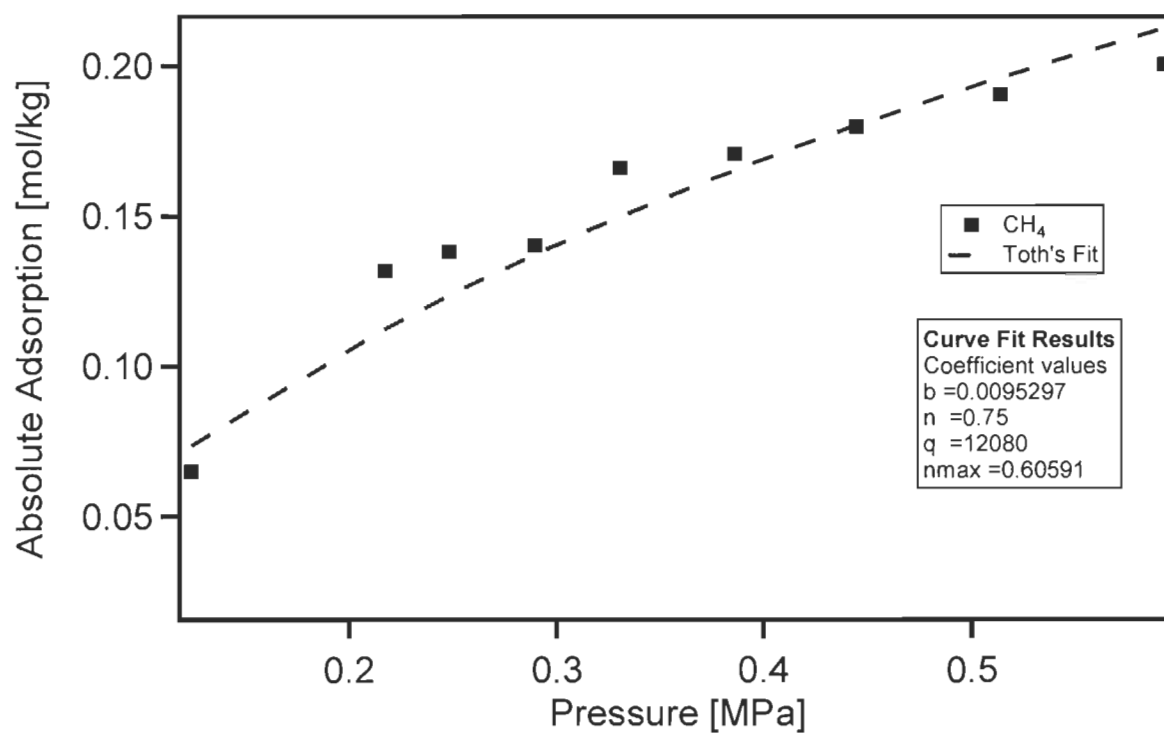


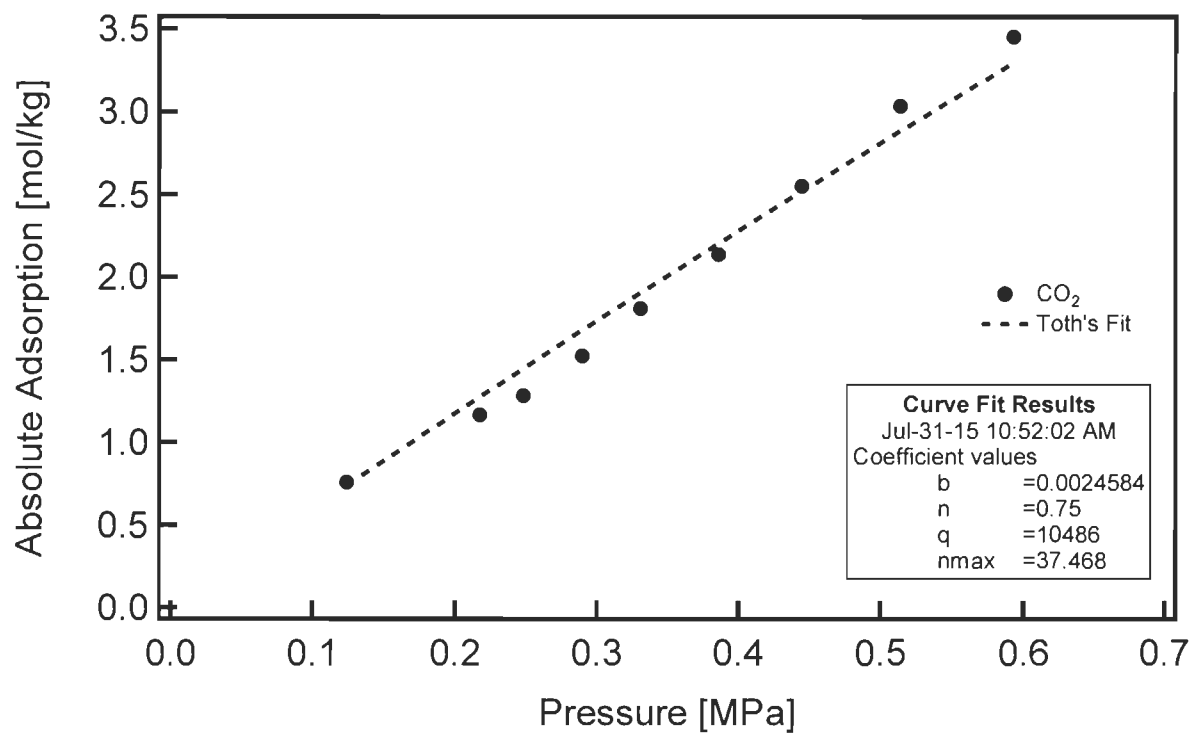
S5 mol fraction of the gas phase: $y_{ij}^{*\infty}$ for the case equimolar mixture CH₄/CO₂ Pressure 48 psi

The mixture isosteric heats of CO₂ and CH₄ on IRMOF-1 was calculated using the Tóths adsorption model and Polanyi's potential theory, derived by Whittaker *et al*⁷. with the following expression

$$Q_{Toth} = RT \ln \left(\frac{p^{sat}}{P} \times (bP)^m \right) + \lambda + zRT.$$

The parameters which are the result of the regression with the Igor regression software are reported on table S7.





S6 Fit regression parameters for the calculation of the isosteric heat of adsorption with Toth's model

S7 Toths parameters for the heat of adsorption of pure gases on MOF-5

Parameter	CH ₄	CO ₂
b [mol/kg]	0.0095	0.00246
n [J/mol]	0.75	0.75
q [MPa]	12080	10486
N_{max}	0.606	37.468

The IRMOF-1 selectively adsorbs the CH_4 over the CO_2 even though the isosteric heat of adsorption of CH_4 is of some order of units lower than that for the CO_2 . This is because the selectivity is larger than unity.

Bibliography

1. Rynders RM, Rao MB, Sircar S. Isotope exchange technique for measurement of gas adsorption equilibria and kinetics. *AIChE Journal*. 1997;43(10):2456-2470.
2. Lemmon EW, Huber ML, McLinden MO. *NIST reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP*. Vol 8: Version; 2013.
3. Poirier E, Chahine R, Bénard P, Lafi L, Dorval-Douville G, Chandonia PA. Hydrogen Adsorption Measurements and Modeling on Metal-Organic Frameworks and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Langmuir*. 2006;22(21):8784-8789.
4. Gomez L, Zacharia R, Bénard P, Chahine R. Multicomponent adsorption of biogas compositions containing CO_2 , CH_4 and N_2 on Maxsorb and Cu-BTC using extended Langmuir and Doong–Yang models. *Adsorption*. 2015:1-11.
5. Doong SJ, Yang RT. A simple potential-theory model for predicting mixed-gas adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1988;27(4):630-635.
6. Rege SU, Yang RT, Qian K, Buzanowski MA. Air-prepurification by pressure swing adsorption using single/layered beds. *Chemical Engineering Science*. 2001;56(8):2745-2759.
7. Whittaker PB, Wang X, Regenauer-Lieb K, Chua HT. Predicting isosteric heats for gas adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(2):473-482.

Références

- Bourrelly S, Llewellyn PL, Serre C, Millange F, Loiseau T et Férey G. 2005. Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47. *Journal of the American Chemical Society*, 127 : 13519-13521.
- Casas N, Schell J, Pini R et Mazzotti M. 2012. Fixed bed adsorption of CO₂/H₂ mixtures on activated carbon: experiments and modeling. *Adsorption*, 18 : 143-161.
- Casas N, Schell J, Blom R et Mazzotti M. 2013. MOF and UiO-67/MCM-41 adsorbents for pre-combustion CO₂ capture by PSA: Breakthrough experiments and process design. *Separation and Purification Technology*, 112 : 34-48.
- Cavenati S, Grande CA et Rodrigues AE. 2004. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49 : 1095-1101.
- Cavenati S, Grande CA et Rodrigues AE. 2006. Separation of mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. *Chemical Engineering Science*, 61 : 3893-3906.
- Cavenati S, Grande CA, Rodrigues AE, Kiener C et Müller U. 2008. Metal Organic Framework Adsorbent for Biogas Upgrading. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 : 6333-6335.
- Chowdhury P, Mekala S, Dreisbach F et Gumma S. 2012. Adsorption of CO, CO₂ and CH₄ on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 152 : 246-252.
- Davis ME et Davis RJ. 2003. *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*. McGraw-Hil.
- Doong SJ et Yang RT. 1988. A simple potential-theory model for predicting mixed-gas adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27 : 630-635.
- Dreisbach F, Staudt R et Keller JU. 1999. High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon. *Adsorption*, 5 : 215-227.
- Dubinin M, Zaverinae, D. Radushkevich, L. V. 1947. Sorption and structure of activated carbons, I. Adsorption of organic vapours. *Zhur Fiz Khim*, 21 : 1351.
- Dundar E, Zacharia R, Chahine R et Bénard P. 2014. Performance comparison of adsorption isotherm models for supercritical hydrogen sorption on MOFs. *Fluid Phase Equilibria*, 363 : 74-85.
- Finsy V, Ma L, Alaerts L, De Vos DE, Baron GV et Denayer JFM. 2009. Separation of CO₂/CH₄ mixtures with the MIL-53(Al) metal-organic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*, 120 : 221-227.

Furukawa H et Yaghi OM. 2009. Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications. *Journal of the American Chemical Society*, 131 : 8875-8883.

Grande CA. 2011. Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption.

Grande CA, Blom R, Möller A et Möllmer J. 2013. High-pressure separation of CH₄/CO₂ using activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 89 : 10-20.

Gomez L, Zacharia R, Bénard P et Chahine R. 2015. Multicomponent adsorption of biogas compositions containing CO₂, CH₄ and N₂ on Maxsorb and Cu-BTC using extended Langmuir and Doong–Yang models. *Adsorption* : 1-11.

Gomez LF, Zacharia R, Bénard P et Chahine R. 2015b. Simulation of binary CO₂/CH₄ mixture breakthrough profiles in MIL-53 (Al). *Journal of Nanomaterials*, 2015 : 15.

Haghpanah R, Majumder A, Nilam R, Rajendran A, Farooq S, Karimi IA et Amanullah M. 2013. Multiobjective Optimization of a Four-Step Adsorption Process for Postcombustion CO₂ Capture Via Finite Volume Simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 : 4249-4265.

Hamon L, Jolimaître E et Pirngruber GD. 2010. CO₂ and CH₄ Separation by Adsorption Using Cu-BTC Metal–Organic Framework. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 : 7497-7503.

Hamon L, Serre C, Devic T, Loiseau T, Millange F, Férey G et Weireld GD. 2009a. Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) Metal–Organic Frameworks at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 131 : 8775-8777.

Hamon L, Llewellyn PL, Devic T, Ghoufi A, Clet G, Guillerm V, Pirngruber GD, Maurin G, Serre C, Driver G, Beek Wv, Jolimaître E, Vimont A, Daturi M et Férey G. 2009b. Co-adsorption and Separation of CO₂–CH₄ Mixtures in the Highly Flexible MIL-53(Cr) MOF. *Journal of the American Chemical Society*, 131 : 17490-17499.

Hirschfelder JO, Curtiss CF, Bird RB et Mayer MG. 1954. *Molecular theory of gases and liquids*. Wiley New York.

Keller JU, Dreisbach F, Rave H, Staudt R et Tomalla M. 1999. Measurement of Gas Mixture Adsorption Equilibria of Natural Gas Compounds on Microporous Sorbents. *Adsorption*, 5 : 199-214.

Keskin S. 2012. Adsorption, Diffusion, and Separation of CH₄/H₂ Mixtures in Covalent Organic Frameworks: Molecular Simulations and Theoretical Predictions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 : 1772-1779.

- Kloutse FA, Zacharia R, Cossement D et Chahine R. 2015. Specific heat capacities of MOF-5, Cu-BTC, Fe-BTC, MOF-177 and MIL-53 (Al) over wide temperature ranges: Measurements and application of empirical group contribution method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 217 : 1-5.
- Lee J-J, Kim M-K, Lee D-G, Ahn H, Kim M-J et Lee C-H. 2008. Heat-exchange pressure swing adsorption process for hydrogen separation. *AIChE Journal*, 54 : 2054-2064.
- Lemmon EW, Huber ML et McLinden MO. 2013. NIST reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP. Version.
- Leva M et Grummer M. 1948. Heat Transfer to Gases through Packed Tubes. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40 : 415-419.
- Lian-Ming SUN et Francis M. 2003. Adsorption Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide*, base documentaire : TIB332DUO.
- Luo L et Feidt M. 1997. Comportement transitoire d'une machine frigorifique à adsorption. Étude expérimentale du système alcool/charbon actif. *Revue Générale de Thermique*, 36 : 159-169.
- Malek A et Farooq S. 1998. Hydrogen purification from refinery fuel gas by pressure swing adsorption. *AIChE Journal*, 44 : 1985-1992.
- Marx D, Joss L, Casas N, Schell J et Mazzotti M. 2014. Prediction of non-isothermal ternary gas-phase breakthrough experiments based on binary data. *Adsorption*, 20 : 493-510.
- Millward AR et Yaghi OM. 2005. Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 127 : 17998-17999.
- Mohr RJ, Vorkapic D, Rao MB et Sircar S. 1999. Pure and Binary Gas Adsorption Equilibria and Kinetics of Methane and Nitrogen on 4A Zeolite by Isotope Exchange Technique. *Adsorption*, 5 : 145-158.
- Myers AL et Prausnitz JM. 1965. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal*, 11 : 121-127.
- OECD. 2006. Défis mondiaux pour le XXIème siècle - changement climatique, énergie et institutions démocratiques. Consulté le 18 August, http://www.oecd.org/fr/presse/defismondiauxpourlexxiemesiecle-changementclimatiqueenergieetinstitutionsdemocratiques.htm#note_1
- Phan A, Doonan CJ, Uribe-Romo FJ, Knobler CB, O'Keeffe M et Yaghi OM. 2010. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of Chemical Research*, 43 : 58-67.

- Polanyi M. 1914. Adsorption from the point of view of the third law of thermodynamics. *Deut Physik Ges*, 16.
- Prakash M, Sakhavand N et Shahsavari R. 2013. H₂, N₂, and CH₄ Gas Adsorption in Zeolitic Imidazolate Framework-95 and -100: Ab Initio Based Grand Canonical Monte Carlo Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 : 24407-24416.
- Reid RC, Prausnitz JM et Poling BE. 1987. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill.
- Rege SU, Yang RT, Qian K et Buzanowski MA. 2001. Air-prepurification by pressure swing adsorption using single/layered beds. *Chemical Engineering Science*, 56 : 2745-2759.
- Ribeiro AM, Grande CA, Lopes FVS, Loureiro JM et Rodrigues AE. 2008. A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification. *Chemical Engineering Science*, 63 : 5258-5273.
- Ruthven DM. 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley.
- Rynders RM, Rao MB et Sircar S. 1997. Isotope exchange technique for measurement of gas adsorption equilibria and kinetics. *AIChE Journal*, 43 : 2456-2470.
- Severn. 2012. Introduction to the Production of Biomethane from Biogas: A Guide for England and Wales. Consulté le 18 August, <http://www.bio-methaneregions.eu/>
- Venna SR et Carreon MA. 2010. Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *Journal of the American Chemical Society*, 132 : 76-78.
- Xiao J, Zhou T, Bénard P et Chahine R. 2013. Thermal effect simulation of hydrogen cryo-adsorption storage system. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5 : 021415.
- Yang RT. 1997. *Gas Separation by Adsorption Processes*. Imperial College Press.
- Zhou W, Wu H, Hartman MR et Yildirim T. 2007. Hydrogen and Methane Adsorption in Metal–Organic Frameworks: A High-Pressure Volumetric Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 : 16131-16137.

Annexe A

Les isothermes d'adsorption

Gaz pur

Le modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir décrit la plupart des réactions d'adsorption, initialement appliqué aux phénomènes de chimisorption; on peut l'utiliser pour décrire certains phénomènes de physisorption. Le modèle assume que la surface du solide est uniforme, la chaleur isostérique d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide et que l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche et il assume aussi l'existence d'un équilibre entre le solide et le gaz.

Afin d'analyser la déduction du modèle en question, nous allons décrire la réaction d'adsorption d'un gaz A sur un site superficiel d'un solide S en utilisant le graphique suivant :

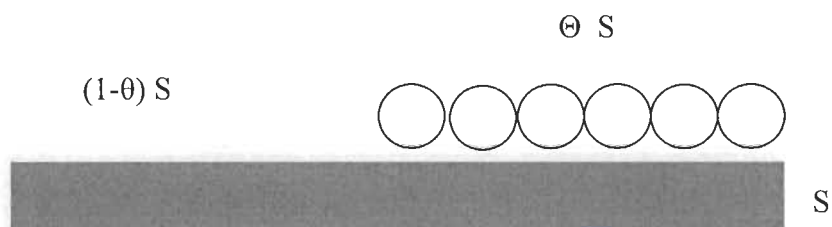


Figure 24. Représentation de l'adsorption monocouche d'un gaz A sur un site superficiel d'un solide S.

Pour la surface S de la Figure 7, si k_A et k_D sont respectivement les taux d'adsorption et de désorption, θ est la fraction des sites d'adsorption occupés et p la pression à l'équilibre. Le taux d'adsorption est proportionnel à la surface du solide inoccupé et à la pression du gaz. Le taux de désorption est proportionnel à la surface occupée. Puisqu'il y a équilibre entre les molécules en phase gazeuse et les molécules adsorbées. On peut donc écrire :

$$\text{taux d'adsorption} = \text{Le taux de désorption} \quad (\text{A.1})$$

$$k_A p(1 - \theta) = k_D \theta \quad (\text{A.2})$$

$$k_A p = k_D \theta + k_A p \theta \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{k_A p}{k_D + k_A p} = \theta = \frac{b p}{b + b p} \quad (\text{A.4})$$

Avec b le coefficient d'Adsorption $b = k_A/k_D$

Quand la pression est basse :

$$\theta = \frac{k_A p}{k_D} = b p \quad (\text{A.5})$$

Si la pression p est haute, alors

$$\theta = \frac{k_A p}{k_A p} = 1 \quad (\text{A.6})$$

Pour une pression quelconque, comme θ est la fraction de la surface occupée ou la quantité adsorbée n_a , et n_{sat} la quantité maximale adsorbée, alors

$$\theta = \frac{n_a}{n_{sat}} = 1 = \frac{b p}{b + b p} \quad (\text{A.7})$$

Où n_{sat} est la quantité maximale adsorbée $\theta = 1$

À l'équilibre d'adsorption, une quantité adsorbée n_a vérifie :

$$n_a = n_{sat} \frac{b p}{1 + b p} \quad (\text{A.8})$$

Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale (n_{sat}) et la constante d'affinité (b).

À cause de sa facilité d'application de ce modèle, il est devenu un des outils courant pour la description des phénomènes d'adsorption (Lian-Ming et Francis 2003).

Le modèle de Dubinin classique :

Le modèle M.M. Dubinin est basé sur la théorie du remplissage des micropores, le modèle est en mesure de décrire l'adsorption de différents gaz sur les solides microporeux. Le principal avantage de ce modèle vient du fait qu'elle utilise des paramètres bien définis indépendants de la température à l'exception de P_o ce qui permet de décrire les isothermes d'adsorption avec un minimum de données.

L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi (Polanyi 1914) :

$$A = RT \ln \frac{P_s}{p} = -\Delta G \quad (\text{A.9})$$

Ce potentiel représente le changement d'énergie libre de Gibbs entre la phase liquide (à température T et à pression de saturation P_s) et l'état adsorbé (à la température T et à la pression d'équilibre p).

La théorie de Dubinin essentiellement utilisée dans le cas du remplissage des micropores peut aussi être utilisée dans le cas de l'adsorption sur certaines surfaces non poreuses. Dubinin a démontré que pour un système gaz-solide donné, on obtient une seule courbe caractéristique, si l'on représente le taux d'adsorption n_a / n_{sat} en fonction de A . Par ailleurs, pour un solide donné, les courbes caractéristiques de différents gaz peuvent être superposées au moyen d'un coefficient d'affinité β . L'influence de l'adsorbant est exprimée par le paramètre E_o , nommé ici l'énergie caractéristique du solide.

Dubinin et Radushkevich ont proposé une relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs (Dubinin 1947), l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) :

$$n_a = n_{sat} \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E_0} \ln \frac{P_s}{p} \right)^2 \right] \quad (\text{A.10})$$

Où n_{sat} est la quantité adsorbée maximale, β le coefficient d'affinité et ε l'énergie caractéristique du solide. n_{sat} peut être reliée au volume de micropores par la corrélation $n_{sat} = V/V_a$, où V_a est le volume molaire de l'adsorbat.

Dubinin et Astakhov ont généralisé la corrélation en introduisant un exposant n variable, ce qui a permis de décrire l'adsorption de différents systèmes adsorbat – adsorbant (DA)

$$n_a = n_{sat} \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E_0} \ln \frac{P_s}{p} \right)^n \right] \quad (\text{A.11})$$

L'exposant n représente l'hétérogénéité du solide, il dépend du type de distribution d'énergie et de la structure du pore de l'adsorbant. En effet, plus cet exposant est élevé, plus la structure du solide est homogène (distribution de micropores plus étroite). Sa valeur est normalement comprise entre 1 et 4, en étant la valeur $n = 2$ la plus fréquente (DR).

Mélanges

Modèle de Langmuir multi composante (Extended Langmuir Model ELM)

Dans le cas où il y a plus d'un gaz qui peut s'adsorber sur le même solide, la théorie de Langmuir peut aussi être appliquée. Considérons le cas où l'adsorption pour deux gaz A et B avec coefficient d'adsorption K_A et K_B . Pour le cas de l'adsorption de deux gaz sur une même surface solide, on peut poser : θ_A la fraction du taux d'occupation des sites pour le gaz A, θ_B la fraction du taux d'occupation des sites pour le gaz B et θ la fraction du taux d'occupation des sites pour le gaz non occupé (libre). Où θ est égal à $1 - (\theta_A + \theta_B)$.

Avec la Vitesse d'adsorption d'A K_{AA} et la vitesse de désorption d'A K_{AD} , à l'état d'équilibre, on obtient l'expression suivante :

$$K_{AA}[1 - (\theta_A + \theta_B)]p_A = K_{AD}\theta_A \quad (\text{A.12})$$

On a,

$$\frac{\theta_A}{1 - (\theta_A + \theta_B)} = b_A p_A \quad b_A = \frac{K_{AA}}{K_{AD}} \quad (\text{A.13})$$

Également pour B,

$$\frac{\theta_B}{1 - (\theta_A + \theta_B)} = b_B p_B \quad b_B = \frac{K_{BA}}{K_{BD}} \quad (\text{A.14})$$

En combinant les équations, on trouve la fraction du taux d'occupation pour chacun des gaz :

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{b_A p_A}{b_B p_B} \quad (\text{A.15})$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad \theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (\text{A.16})$$

À partir de cette expression, on peut déduire que la fraction couverte par un gaz donné est réduite par l'action des autres gaz, et pour le cas de hautes pressions (phase liquide), la saturation de la surface est présente. En généralisant, la fraction du taux d'occupation par chacun des gaz, on peut la définir de la façon suivante :

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_i b_i p_i} \quad \theta_i = \frac{n_i}{n_{i,sat}} \quad (\text{A.17})$$

$$n_i = n_{i,sat} \frac{b_i y_i}{1/p + \sum b_j y_j} \quad (\text{A.19})$$

Avec b_i , et n_i le coefficient affinité, $n_{i,sat}$ la quantité maximale adsorbée de l'espèce i , y_i la fraction molaire de l'espèce i en phase gazeux et n_i la quantité absolue adsorbée de l'espèce i

(Myers et Prausnitz 1965; Yang 1997). Les paramètres b_i et $n_{i,sat}$ du composant i^{th} sont obtenus par une régression non linéale de la respective isotherme du gaz pur à la même température utilisée pour le modèle de Langmuir pour le gaz pur.

Le modèle de Doong et Yang

Le modèle pour les mélanges gazeux du volume microporeux maximal de Doong et Yang assume qu'il n'existe pas d'interactions latérales entre les espèces, et la quantité adsorbée par chacun des composants est déterminée par les trois facteurs suivants : le volume microporeux maximal V_0 , le paramètre de distribution de taille du pore n et l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant $\varepsilon = \beta E_0$ comme il est défini déjà par l'équation de DA.

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{P_s}{p} \right)^n \right] \quad (A.20)$$

En tenant pour acquis qu'il n'existe pas d'interactions entre les différentes espèces, les paramètres ε et n ne sont pas influencés par les autres composants. Néanmoins, le volume microporeux maximal disponible est réduit de V_0 à $V_0 - \sum V_i$, où la sommation est faite sur tout le reste des composants du mélange. Ainsi, pour un mélange binaire, la quantité volumétrique d'adsorbat pour le composant 1 est définie par :

$$V_1 = (V_0 - V_2) \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_1} \ln \frac{P_{s1}}{p_1} \right)^{n_1} \right] \quad (A.21)$$

En généralisant, on peut obtenir une expression de la manière suivante :

$$V_i = \left(V_{0i} - \sum V_{j \neq i} \right) \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_i} \ln \frac{P_{si}}{p_i} \right)^{n_i} \right] \quad (A.22)$$

Où V_i est le volume d'adsorption des espèces i , V_{0i} est le volume limite du micropore du composant i , $\sum V_{j \neq i}$ est la somme des volumes du micropore de tous les autres composants sauf i ; R est la constante des gaz parfaits, T est la température, ε_i est la valeur de l'énergie caractéristique de l'adsorption du composant i , P_{si} est la pression de vapeur, P_i est la pression

partielle et n_i est le paramètre d'hétérogénéité du pore du composant i . Les paramètres ε_i et n_i sont obtenus en ajustant les isothermes de gaz pur en utilisant le modèle de Dubinin-Astakhov.

Pour le même adsorbat les valeurs de V_0 et n devraient être fixes, indépendamment de l'espèce du gaz. Cependant, les valeurs expérimentales calculées montrent quelques variations, ces variations sont attribuées à plusieurs circonstances telles que les forces non dispersives entre l'adsorbat – adsorbant, une incertitude du volume molaire de l'adsorbant, spécialement quand on est proche de la température critique, etc. Pour toutes ces raisons, il semble correct de retenir les valeurs de V_0 et n pour une première approximation pour chaque composante du mélange. En conséquence, pour les mélanges binaires on a :

$$V_1 = (V_{01} - V_2) \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_1} \ln \frac{P_{s1}}{p_1} \right)^{n_1} \right] \quad (\text{A.23})$$

$$V_2 = (V_{02} - V_1) \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_2} \ln \frac{P_{s2}}{p_2} \right)^{n_2} \right] \quad (\text{A.24})$$

Ainsi les solutions explicites pour V_1 et V_2 sont :

$$V_1 = \frac{A_1(V_{01} - V_{02}A_2)}{1 - A_1A_2} \quad (\text{A.25})$$

$$V_2 = \frac{A_2(V_{02} - V_{01}A_1)}{1 - A_1A_2} \quad (\text{A.26})$$

Où :

$$A_1 = \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_1} \ln \frac{P_{s1}}{p_1} \right)^{n_1} \right] \quad (\text{A.27})$$

$$A_2 = \exp \left[- \left(\frac{RT}{\varepsilon_2} \ln \frac{P_{s2}}{p_2} \right)^{n_2} \right] \quad (\text{A.28})$$

Ces deux équations sont suffisantes pour prédire l'adsorption binaire d'un mélange gazeux.

Afin de convertir des quantités adsorbées en unités volumétriques à unités molaires, on a :

$$q_i^* = \frac{V_a}{V} \quad (\text{A.29})$$

Où V_a est le volume molaire de l'adsorbat qui peut être calculé par différentes méthodes, nous utilisons les corrélations suivantes

$$V_a = V_{ls,nbp} \quad T < T_{nbp} \quad (\text{A.29})$$

$$V_a = V_c - (V_c - V_{ls,nbp}) \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_{nbp}} \right) \quad T_{nbp} \leq T < T_c \quad (\text{A.30})$$

$$V_a = V_c T_r^{0.6} \quad T > T_c \quad (\text{A.31})$$

Où $V_{ls,nbp}$ est le volume molaire du liquide saturé à son point d'ébullition normal nbp, V_c volume molaire à sa température critique calculée par $RT_c/8P_c$. La pression de vapeur est calculée en utilisant l'équation de Kirchhoff et en l'extrapolant afin d'obtenir la pression de saturation quand la pression est supérieure à T_c . L'incertitude de P_s est aussi absorbée par les paramètres de DA. Les détails sur le modèle peuvent se trouver sur l'article de Doong Yang et *al.* (Doong et Yang 1988).